ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAY 28 '51

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

82. BAND, 2. HEFT
MIT 26 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. April 1951)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1951

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
12. u. 26. IV., 10. V., 7. u. 21. VI. 1951

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Pd. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen und die stets in doppelter Ausfertigung einzureichen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

82. Band / 2. Heft

Seite

Abel, E. Über den Stand der Kenntnis des Diazotierungsverlaufes ... 189
Hayek, E. und **K. Hinterauer.** Sulfate von Metallen hoher Wertigkeitsstufe. (2. Mitt.) ... 205
Skrabal, A. Die Methodik der rechnerischen Behandlung von Simultanreaktionen ... 210
Ziegler, E. und **G. Zigeuner.** Mikroelementaranalysen: **E. Wiesenberger.** Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen (IX. Mitt.) ... 238
Breitenbach, J. W. und **H. Karlinger.** Kettenübertragung durch Tetrachlorkohlenstoff und Tetrabromkohlenstoff bei der Styrolpolymerisation 245
Gruber, W. und **G. Proske.** Über Trametenolsäure. (III. Mitt.) ... 255
Tschamler, H. und **H. Krischai.** Chinolin—m-Kresol, ein stark negatives System ... 259
Schmid, L. und **H. Michl.** Über ein Antigen von Brucella abortus Bang. (2. Mitt.) ... 271
Gutmann, V. Zur Kenntnis des Jodbromids II. Die Reaktionen verschiedener Elemente mit geschmolzenem Jodbromid ... 280
Windmaisser, F. und **F. Stöckl.** Basische Alkaliselenate ... 287
Hoffmann-Ostenhof, O., H. Moser und **R. Ehrenreich.** Zur Kenntnis der im alkalischen Gebiet optimal wirksamen Phosphomonoesterasen aus Oberhefe und Unterhefe. ... 295
Breitenbach, J. W. und **H. Karlinger.** Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung: α-Thenoylperoxyd ... 304

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über den Stand der Kenntnis des Diazotierungsverlaufes.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 4. Aug. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Die Kenntnis eines Reaktionsverlaufes hat im allgemeinen ein Doppeltes zu umschließen: die des zeitlichen Ablaufes in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Komponenten, die Kenntnis der Kinetik, und die des detaillierten Weges, auf welchem sich dieser Ablauf vollzieht, die Kenntnis des Mechanismus.

Nun ist es keine spezielle Reaktion, die die nachstehenden Ausführungen behandeln wollen, sondern ein weites Gebiet von Reaktionen, deren eine Komponente mannigfaltigster Zusammensetzung und Beschaffenheit ist, deren andere Komponente aber — salpetrige Säure — von dieser Vielfältigkeit nicht berührt ist. Die Identität dieses letzteren Partners ist es, die mir die Berechtigung zu geben scheint — wohl unter Einräumung weitgehender Besonderheiten —, dennoch von Diazotierung im allgemeinen zu sprechen, sofern versucht wird, zunächst die „Ordnung" zu formulieren, mit der HNO_2 in diese Umsetzung eintritt, und in Verfolg dessen die „Form" zu kennzeichnen, in welcher seitens des zu diazotierenden Partners diese Umsetzung erfolgt. Sollte, was ich glaube, die so ermittelte Kinetik in der Tat im wesentlichen unspezifisch sein, so gewinnt weiterhin die Frage nach dem Wege an Interesse, den salpetrige Säure in ihrer Funktion als Diazotierungsagens nehmen mag.

Die Ordnung in bezug auf salpetrige Säure scheint mir, wie ich kürzlich[1] im Zusammenhang mit einer früheren Publikation[2] kurz ausführte, am deutlichsten in der Kinetik des Zerfalles von Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser hervorzutreten, welch letztere Reaktion, wie

---

[1] Kinetik der Stickstoffentwicklung aus Ammoniumnitrit. II. Mh. Chem. **81**, 539 (1950).

[2] *E. Abel, H. Schmid* und *J. Schafranik*, Z. physik. Chem., *Bodenstein*-Festband **1931**, 509.

bereits damals[3] und auch in der Folge[4] hervorgehoben wurde, als Typus des Diazotierungsvorganges gelten dürfte. Indessen, es liegen kinetische[5] Messungen[6] vor, die den aus diesem Zusammenhange und aus neueren

---

[3] L. c. S. 521; ferner *E. Abel, H. Schmid* und *W. Sidon*, Zur Kinetik der Diazotierung. I. (Aliphatische Reihe; Glycin.) Z. Elektrochem. **39**, 863 (1933), daselbst vorausgehende Literatur; insbesondere *Th. W. J. Taylor*, J. chem. Soc. London **1928**, 1099; **1929**, 1897; *Th. W. J. Taylor* und *L. S. Price*, ibid. **1929**, 2052. — Den auch von uns bemerkten Störungen und Nebenreaktionen (siehe insbesondere l. c. S. 864 und 870) bei Umsetzung zwischen Glycin und salpetriger Säure, die jedoch den Gang der Hauptreaktion der „Diazotierung" (Stickstoffentwicklung) nicht zu verdecken vermögen, wisd jüngst in einer interessanten Arbeit von *A. T. Austin* (J. chem. Soc. London **1950**, 149) näher nachgegangen.

[4] *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 471 (1937); siehe auch *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **42**, 579 (1936).

[5] Es können wohl nur *kinetische* Messungen sein, die in der hier in Betracht kommenden Richtung Aufschluß geben. So interessant und wertvoll die vielfach erörterten, dem Diazotierungswege geltenden Vorschläge und Ansichten sind [unter anderen *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1948 (1894):

$$R \cdot NH_2 \xrightarrow{N_2O_3} R \cdot NH \cdot NO \rightarrow R \cdot N_2 \cdot OH,$$

also offenbar

$$RNH_2 + 2\,HNO_2 \rightarrow RNHNO\ (\rightarrow RN_2OH) + HNO_2 + H_2O;$$

J. C. Earl und Mitarbeiter, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales **66**, 157, 453 (1935); J. chem. Soc. London **1937**, 70, 322, 1129; *J. C. Earl* und *N. G. Hills*, ibid. **1938**, 1954; *J. C. Earl* und *C. S. Ralph*, ibid. **1939**, 401; *J. C. Earl* und *C. H. Laurence*, ibid. **1939**, 419; *J. C. Earl* und *N. G. Hills*, ibid. **1939**, 1089; J. Soc. chem. Ind. **60** (1941); Chem. and Ind. **29**, 834 (1941):

$$RR'NH + HO{-}N{=}O \rightarrow \begin{array}{c} HO{-}N{-}OH \\ \quad\quad | \\ R{-}N{-}R' \end{array};$$

J. Kenner, Chem. and Ind. **60**, 443 (1941); erster Schritt:

$$RR'NH + HO{-}N{=}O + H^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} NO \\ | \\ H{-}N{-}R \\ | \\ R' \end{array}\right]^+ + H_2O;$$

M. J. S. Dewar, The electronic theory of organic Chemistry, S. 181, Oxford, The Clarendon Press, 1949; siehe die in Anm. 1 angeführte Arbeit; *L. P. Hammett*, Physical organic Chemistry, S. 294, New York, London, Mc. Graw-Hill Book Company, 1940; sie vermögen offenbar zu der Frage nach der Ordnung, mit welcher die einzelnen Reaktionskomponenten in die Geschwindigkeitsgleichung eintreten, nichts Entscheidendes beizutragen.

[6] Siehe *E. Tassily*, C. R. Acad. Sci. Paris **157**, 1148 (1913); **158**, 335, 489 (1914); Bull. Soc. chim. France **27**, 19 (1920). — *J. Boeseken, W. F. Brandsma* und *H. A. J. Schoutissen*, Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **23**, 249 (1920); **26**, 936 (1920). — *Ueno* und *Suzuki*, J. Soc. chem. Ind. Japan **36**, 615 (1933). — *H. A. J. Schoutissen* und *J. Boeseken*, Recueil

Untersuchungen sich ergebenden Schlußweisen zu widersprechen scheinen, vor allem jene der vielzitierten und in neuerer Zeit von *J. Reilly* und *P. J. Drumm*[7] gewissermaßen überprüften Arbeit von *A. Hantzsch* und *M. Schümann*[8], deren Ergebnisse und deren — für die damalige Zeit gewiß naheliegende — Schlußfolgerungen geeignet sind, wie im folgenden gezeigt werden soll, die tatsächliche Kinetik zu verschleiern[9].

Es sind zwei scheinbar völlig verschiedene Kinetiken, im folgenden mit (A) und (B) bezeichnet, die die kinetische Untersuchung an Hand der Diazotierung aromatischer Amine zutage gefördert hat. Wie das Studium der bezüglichen Literatur ergibt, bedeutet es keine Einschränkung, sondern lediglich eine Vereinfachung der nachstehenden Ausführungen, wenn als Repräsentant der einen Gruppe von Arbeiten, die zu der Kinetik (A) gelangt sind, im folgenden die vorhin genannte Untersuchung von *Hantzsch* und *Schümann*[8] behandelt wird; ihr gegenüber steht die Gruppe der Arbeiten, die den Untersuchungen an der Wiener Technischen Hochschule entstammen: soweit aromatische Diazotierung in Betracht kommt, die Untersuchung von *H. Schmid* und *G. Muhr*[4], die sich in völliger Gleichartigkeit den Resultaten anreiht, die seitens *Abels* und Mitarbeiter an „anorganischer"[2] und „aliphatischer"[3] Diazotierung gefunden worden waren.

Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion ad Kinetik (A)[10] ist

---

Trav. chim. Pays-Bas **54**, 95 (1934): „In concordance with the results of *Hantzsch, Schümann* and *Tassily* the reaction of diazotisation is bimolecular." — *H. A. J. Schoutissen*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 259 (1936). — Siehe auch *K. Rostovtzeva*, Z. analyt. Chem. **105**, 32 (1936). — *E. Rostovtzeva*, Anilinokrasochnaya Prom. **5**, 109 (1935); Chem. Abstr. **30**, 7016 (1936). — *R. Macleod Elofson, R. L. Edsberg* und *P. A. Mecherly*, J. Electrochem. Soc. **97**, 166 (1950). — Vgl. ferner *H. Euler*, Liebigs Ann. Chem. **325**, 292 (1902).

[7] J. chem. Soc. London **1935**, 871; zeitliche Messung der Diazotierung der salzsauren Salze von p-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid, p-Aminobenzyltrimethylammoniumchlorid, β-p-Aminophenyläthyltrimethylammoniumchlorid; die daselbst erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k dürften wohl richtiger mit 1000 zu multiplizieren sein.

[8] *A. Hantzsch* und *M. Schümann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1691 (1899); Diazotierung von p-Bromanilin, p-Nitroanilin, p-Toluidin, m-Xylidin. — *M. Schümann*, ibid. **33**, 527 (1900); Diazotierung von p-Anisidin, o-Toluidin, α- und β-Naphthylamin, ψ-Cumidin und der vorgenannten Amine.

[9] So sagt *K. H. Saunders* in der jüngst erschienenen 2. Auflage (1949) seines bekannten Buches „The aromatic diazo-compounds and their technical application", S. 44, London, E. Arnold & Co.: „The figures" von *Hantzsch* und *Schümann*, deren „view is still that accepted by many chemists" „satisfy the equation for a reaction of the second order and all subsequent measurements have confirmed this".

[10] Siehe auch die Monographien *A. Hantzsch* und *G. Reddelien*, „Die Diazoverbindungen". Berlin, Springer-Verlag, 1921; *J. C. Cain*, „The Chemistry and Technology of the Diazo-Compounds", 2. Aufl., London, E. Arnold, 1920.

$$C_6H_5NH_3X + HNO_2 \rightarrow C_6H_5N_2X^{11} + 2\,H_2O$$

oder angemessener

$$C_6H_5NH_3^+ + HNO_2 \rightarrow C_6H_5N_2^{+11} + 2\,H_2O,$$

jene ad Kinetik (B) eine der nachfolgenden, zu gleicher Kinetik führenden Umsetzungen[12]:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5NH_3^+ + NO_2^- + HNO_2 \\ C_6H_5NH_3NO_2 + HNO_2 \\ C_6H_5NH_2 + 2\,HNO_2 \end{array}\right\} \rightarrow C_6H_5N_2^+ + NO_2^- + 2\,H_2O.$$

Es sind teilweise dieselben Amine, für deren Verhalten bei Diazotierung sich in der Literatur dieser Doppelweg findet, dessen kinetische Formulierung einerseits ihren Ausdruck in dem Ansatz

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = k_{\text{bimol}}\,(RNH_3Cl)\,(HNO_2)\ ^{13}$$

gefunden hat, anderseits in einer der in ihrer Auswirkung identischen Beziehungen[14]

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = k'[RNH_3^+][NO_2^-][HNO_2] = k''[RNH_3NO_2][HNO_2] =$$
$$= k'''[RNH_2][HNO_2]^2 = k_1\frac{[RNH_3^+][HNO_2]^2}{[H^+]}.$$

Nachfolgende Ausführungen wollen versuchen, an Hand der nicht sehr zahlreichen Literatur, die für den vorliegenden Zweck verwertbar ist, zu einer Entscheidung zwischen diesen beiden kinetischen Formulierungen zu gelangen, und zwar zunächst im Wege einer erweiternden Diskussion der Arbeit von *Schmid* und *Muhr*[4, 15].

Dieser Arbeit ist Tabelle 1 entnommen. Bei großem Überschuß an Säure (Schwefelsäure) über die Anilin- und Salpetrigsäurekonzentration, wobei, wie eine einfache Rechnung zeigt, die analytischen und tatsächlichen Konzentrationen von Aniliniumion[16] und Salpetrigsäure

---

[11] Symbol des Endproduktes; um die Diazotierungskinetik möglichst klar herauszuschälen, bleiben in dieser kinetischen Studie Zwischen- und Nebenreaktionen, soweit sie nicht kinetisch belangreich sind, unberücksichtigt. Die Molekülgattung $C_6H_5NH_3NO_2$ wird als Aniliniumnitrit bezeichnet.

[12] Siehe auch die in Anm. 1 zitierte Arbeit.

[13] Rund geklammerte Symbole bezeichnen die analytischen, eckig geklammerte die tatsächlichen Konzentrationen (Mol/L).

[14] Von spezifischen Einflüssen (Katalyse durch Halogenionen) wird zunächst abgesehen; siehe weiter unten.

[15] Trotz der nahen Beziehungen zu den in Anm. 2 und 3 genannten Publikationen war diese Arbeit völlig unabhängig von mir durchgeführt worden.

[16] Aniliniumchlorid wird, soweit es analytisch als solches vorliegt, als völlig dissoziiert angenommen.

praktisch zusammenfallen, erhält man unter Berücksichtigung der zweiten Dissoziation der Schwefelsäure[17] die in der letzten Kolumne der Tabelle 1 enthaltenen Werte für k_1, berechnet nach

$$k_1 = v_0 \frac{[H^+]}{[AH^+][HNO_2]^2} = 6{,}4 \cdot 10^2.$$ [18]

Tabelle 1[19].

(A)	(HNO_2)	H_2SO_4	$(NaHSO_4)$	$[AH^+]$	$[HNO_2]$	$[H^+]$	$v_0 \cdot 10^6$ [20]	$k_1 \cdot 10^{-2}$ [21]
10^2			10^3	10^3				
1,0	1,0	0,099	1,0	1,0	1,0	0,112	5	(5,6)
5,0				5,0			30	6,72
1,0	3,0	0,097	3,0	1,0	3,0		49	6,10
5,0	1,0	0,199	1,0	5,0	1,0	0,213	3	6,39
							15	6,39
1,0	3,0	0,197	3,0	1,0	3,0		27	6,39
							Mittel..	6,4

Es erscheint naheliegend, diesen wohlfundierten Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten auch jenen Versuchen von *Schmid* und *Muhr*[4] (Tabelle 2) zugrunde zu legen, die ohne (großen) Überschuß an Säure durchgeführt wurden, und anzunehmen, daß die hierbei zutage tretende große Divergenz [siehe insbesondere Kolumne (v_0) der Tabelle 2] zwischen experimentellem Ergebnisse und Rechnung, sofern auch hier die tatsächlichen Konzentrationen den analytischen gleichgesetzt werden, darauf zurückzuführen sei, daß unter diesen Verhältnissen der Umsatz

$$AH^+ + HNO_2 = AHNO_2 + H^+$$

unter Einstellung in das Gleichgewicht

---

[17] $K_s = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1{,}48 \cdot 10^{-2}$ (0° C); *W. J. Hamer*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 864 (1934).

[18] Nicht sehr verschieden von dem Zahlenwert ($5{,}6 \cdot 10^2$), wie er von den Autoren angegeben wird.

[19] Bezeichnungen: $C_6H_5NH_2 = A$; $C_6H_5NH_3^+ = AH^+$; $C_6H_5NH_3NO_2 = AHNO_2$; $C_6H_5NH_3HSO_4 = AH \cdot HSO_4$; sämtliche im folgenden wiedergegebenen Versuche waren bei 0° C durchgeführt worden.

[20] Anfangsgeschwindigkeit (Mol/L; Min.$^{-1}$).

[21] (Mol/L)$^{-1}$; Min.$^{-1}$.

$$K = \frac{[AHNO_2][H^+]}{[AH^+][HNO_2]}$$ [22]

so merkliches Ausmaß annimmt, daß zwischen gesamter und tatsächlicher Konzentration keineswegs mehr Identität herrscht[23].

Diese Annahme bewährt sich. Führt man in einen der in Tabelle 2 verzeichneten Versuche, etwa in den in der zweiten Horizontalreihe angegebenen:

$$(HNO_2) = 0{,}001, \qquad (AH^+) = 0{,}005, \qquad (H_2SO_4) = 0{,}005,$$
$$(HSO_4^-) = 0{,}005 + 0{,}006 = 0{,}011,$$

den eben errechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 ein, und bezeichnen ζ (= $[AHNO_2]$), η (= $[NO_2^-]$) und — für schwefelsaure Lösungen[24] — ξ (= $[SO_4^{2-}]$) die den durch K gegebenen Umsetzungen, der HNO_2- und der HSO_4^--Dissoziation entsprechenden Ausmaße, so führt der Zusammenhalt der beiden Gleichgewichtsbeziehungen

$$\frac{(0{,}005 + \zeta + \eta + \xi)\,\eta}{0{,}001 - \zeta - \eta} = K_n,$$ [25]

$$\frac{(0{,}005 + \zeta + \eta + \xi)\,\xi}{0{,}011 - \xi} = K_s,$$

mit

$$v_0 = 43 \cdot 10^{-6} = \frac{(0{,}005 - \zeta)\,(0{,}001 - \zeta - \eta)^2}{0{,}005 + \zeta + \eta + \xi}$$

zu

$$K^{26} = \frac{\zeta\,\{(H^+) + \zeta + \eta + \xi\}}{\{(AH^+) - \zeta\}\,\{(HNO_2) - \zeta - \eta\}} =$$

---

[22] Die Hydrolysekonstante K_H von $AHNO_2$—$AHNO_2 \rightleftarrows A + HNO_2$ — ist $\frac{10^{-14}}{K K_A}$, wenn K_A die Hydrolysekonstante von $A - A + H_2O \rightleftarrows A\,H^+ + OH^-$ — (Größenordnung 10^{-10}) bedeutet.

[23] Die Autoren erörtern dies in durchaus zutreffender Weise, sehen aber von quantitativer Formulierung ab.

[24] Für salzsaure Lösung [(HCl) = h] reduzieren sich natürlich die nachfolgenden vier Gleichungen zu drei, unter Entfall von ξ; siehe aber auch S. 201.

[25] $K_n = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$ (0° C); *A. Klemenc* und *E. Hayek*, Mh. Chem. **53/54**, 407 (1929).

[26] Der Betrag der Dissoziationskonstante des Aniliniumions AH^+, $K_{AH^+} = \frac{[A][H^+]}{[AH^+]} = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$, (Zimmertemperatur), [*L. P. Hammett, A Dingwall* und *L. Flexser*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2010 (1934); siehe auch *F. L. Hahn* und *R. Klockmann*, Z. physik. Chem., Abt. A **146**, 389 (1930); *N. F. Hall* und *M. R. Sprinkle*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3469 (1932)] rechtfertigt die Annahme, daß sich unter den hier in Betracht kommenden Verhältnissen (A) praktisch nur zwischen $[AH^+]$ und $[AHNO_2]$ aufteilt.

Tabelle 2[27].

(AH^+)	(HNO_2)	(H_2SO_4)	$(NaHSO_4)$ + $(AH.HSO_4)$	(HCl)	(NaCl)	ξ	$[AH^+]$	$[HNO_2]$	$[H^+]$	(v_0)[28]	v_0 gef.	v_0 ber.
10^3						10^3				10^6		
1,0	1,0	5,0	2,0	—	—	0,22	0,78	0,75	9,5	(53)	22	29
5,0			6,0			0,60	4,40	0,39	9,9	(200)	46	43
1,0		10,0	2,0			0,15	0,85	0,83	16,0	(29)	20	23
5,0			6,0			0,45	4,55	0,53	18,4	(123)	46	44
1,0		1,0	2,0			0,36	0,64	0,55	3,9	(160)	24	32
5,0			6,0			0,65	4,35	0,33	6,6	(400)	38	45
1,0		—	—	1,0	1,0	0,47	0,53	0,43	1,6	(640)	37	39
5,0						0,85	4,15	0,125	1,85	(3200)	43	(22)[29]

[27] Die Cl^--Ionenkonzentration spielt unter den in dieser Tabelle angegebenen Bedingungen keinerlei geschwindigkeitbestimmende Rolle; siehe weiter unten.

[28] Die unter (v_0) angeführten eingeklammerten Werte wären jene Anfangsgeschwindigkeiten, die sich ergeben würden, wenn Identität zwischen den analytischen und tatsächlichen Konzentrationen angenommen würde, wobei vollkommene Dissoziation von H_2SO_4 und andererseits HNO_2 als vollkommen undissoziiert vorausgesetzt ist.

[29] Die Berechnung wird hier in Hinblick darauf, daß nur rund 12% der Salpetrigsäure als $[HNO_2]$ vorliegt, allzu ungenau.

$$= \frac{\zeta\,(0{,}005 + \zeta + \eta + \xi)}{(0{,}005 - \zeta)\,(0{,}001 - \zeta - \eta)} = 3{,}3.\ ^{30}$$

Berechnet man nun unter Zugrundelegung dieser Gleichgewichtskonstante K (= 3,3; Mittelwert K = 3,5) die übrigen in Tabelle 2 enthaltenen Versuche,

$$v_{0\,\text{ber.}} = 6{,}4 \cdot 10^2 \frac{\{(AH^+) - \zeta\}\,\{(HNO_2) - \zeta - \eta\}^2}{(H^+) + \zeta + \eta + \xi},$$

so ergibt sich, wie man erkennt, eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten, so daß Bestand und Ausmaß obigen Gleichgewichtes, sowie im Gesamtbereich der bisher diskutierten Versuche *Bestand der Geschwindigkeitsgleichung*

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = k_1 \frac{[C_6H_5NH_3^+]\,[HNO_2]^2}{[H^+]} = k'\,[C_6H_5NH_3^+]\,[NO_2^-]\,[HNO_2]$$
$$= k''\,[C_6H_5NH_3NO_2]\,[HNO_2] = k'''\,[C_6H_5NH_2]\,[HNO_2]^2$$

mit den Geschwindigkeitskoeffizienten

$$k_1 = 6{,}4 \cdot 10^2,\ k' = \frac{k_1}{K_n} = \frac{6{,}4 \cdot 10^2}{3{,}2 \cdot 10^{-4}} =^{25} 2{,}0 \cdot 10^6,$$

$$k'' = \frac{k_1}{K_{AH^+}} \cdot K_H\ ^{26\,30} = \frac{6{,}4 \cdot 10^2}{2{,}4 \cdot 10^{-5}}\ (10^{-4}\ \text{bis}\ 10^{-5}) = \sim 3{,}10^2\ \text{bis}\ 3{,}10^3,$$

$$k''' = \frac{k_1}{K_{AH^+}} = \frac{6{,}4 \cdot 10^2}{2{,}4 \cdot 10^{-5}} = 2{,}7 \cdot 10^7\ (\text{ausgedrückt in Mol/L; Min.}^{-1};\ 0^\circ\,\text{C})$$

wohl als gesichert gelten kann.

Sind a, n und h die analytischen, der Herstellung des Substrats aus Aniliniumsalz, Salpetrigsäure und zusätzlicher Säure[31] entsprechenden Anfangskonzentrationen an den genannten Komponenten (Mol/L), und ist x die dem Zeitpunkte t zugeordnete Abnahme (Mol/L) an Anilin-, bzw. Salpetrigsäuregehalt, so lautet mithin die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(a - x - \zeta)\,(n - x - \zeta - \eta)^2}{h + \zeta + \eta + \xi},$$

wobei

$$\frac{(h + \zeta + \eta + \xi)\,\eta}{n - x - \zeta - \eta} = K_n,$$

$$\frac{\zeta\,(h + \zeta + \eta + \xi)}{(a - x - \zeta)\,(n - x - \zeta - \eta)} = K.$$

Dieser höchst komplizierte Zusammenhang vereinfacht sich bei Einführung von Koeffizienten α, β, γ derart, daß

---

[30] Die Hydrolysekonstante K_H von $AHNO_2$ (siehe Anm. 22) ist daher der Größenordnung nach $\frac{10^{-14}}{3{,}3 \cdot 10^{-10}} = 10^{-4}$ bis 10^{-5} (0° C).

[31] Wir beschränken uns im folgenden auf Säure praktisch vollkommener Dissoziation.

$$a - x - \zeta = \alpha\,(a - x),$$
$$n - x - \zeta - \eta = \beta\,(n - x),$$
$$h + \zeta + \eta + \xi = h + \gamma\,(a - x),$$

die zwar prinzipiell konzentrationsabhängig sind, aber innerhalb der durch den Reaktionsablauf bedingten Konzentrationsveränderungen als konstant angesehen werden können, so daß sie rein phenomenologisch die bezüglichen analytischen Konzentrationen (AH^+), (HNO_2) in die tatsächlichen, $[AH^+]$, $[HNO_2]$, überführen und den Zuwachs an $[H^+]$ prop. $(a - x)$ ansetzen lassen. Dann lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \alpha \beta^2 \frac{(a - x)\,(n - x)^2}{h + \gamma\,(a - x)},$$

deren Integration natürlich keinerlei Schwierigkeiten begegnet, die sich aber angesichts des Umstandes noch vereinfacht, daß bei Gehalten an Säure, die relativ zu jenem des Aniliniumsalzes irgend erheblich sind, der Säuregehalt während des Reaktionsablaufes im allgemeinen so wenig variiert, daß ein Mittelwert

$$h + \gamma\,(a - x) = h_m$$

eingesetzt werden kann.

Dann liegt im Bereiche der hier diskutierten Versuche *trimolare* Kinetik der Anilin-(Amin-)Diazotierung vor, monomolar in bezug auf Anilin (Amin), ausgedrückt in analytischer Gesamtkonzentration, *bimolar in bezug auf Salpetrigsäure*; integriert

$$\frac{1}{n - a}\left\{\frac{1}{n - a}\ln\frac{a\,(n - x)}{n\,(a - x)} - \frac{x}{n\,(n - x)}\right\} = k_1 \frac{\alpha\,\beta^2}{h_m}\,t,$$

bzw. wenn $n = a$, Äquivalenz von Anilin (Amin) und Salpetrigsäure:

$$\frac{x\,(2a - x)}{(a - x)^2} = 2a^2 k_1 \frac{\alpha\,\beta^2}{h_m}\,t = 2a^2 k^*\,t.$$

Scheinen somit die bisher diskutierten Versuche kaum einem Zweifel Raum zu geben, daß, sofern die an Anilin gemachten Erfahrungen verallgemeinert werden dürfen[32], die Diazotierungsgeschwindigkeit innerhalb eines weiten Konzentrationenbereiches proportional dem *Quadrate* der HNO_2-Konzentration und proportional $\frac{[RNH_3^+]}{[H^+]}$, das ist proportional der Konzentration $[RNH_2]$ an Amin[33a] ist, so bleibt zu untersuchen, ob und wie sich diese Kinetik (B) mit der Kinetik (A) verträgt, welch letztere zu *Bi*molarität der Diazotierungsgeschwindigkeit

[32] Diese Verallgemeinerung scheint mir eine wesentliche Stütze zu finden in der gleichartigen Kinetik des Ammoniumnitritzerfalles, offenbar des Prototyps der Diazotierung.

[33a] Siehe hinsichtlich extremer Versuchsbedingungen S. 201, *„Anmerkung gelegentlich der Korrektur"*.

gelangt ist, und zwar zu *Monomolarität* in bezug auf Salpetrigsäure und in bezug auf Aminsalz. Wie einleitend bemerkt, sei diesbezüglich die Arbeit von *Hantzsch* und *Schümann*[8] diskutiert, und zwar, behufs quantitativen Vergleiches, vorerst an Hand ihrer Versuche an Anilin.

Zunächst erkennt man, daß — bei Einführung der Koeffizienten α, β, γ — Trimolarität in Bimolarität entartet (Konstante: [33b] $k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}}$), sofern $h = 0$, also Aminsalz durch Salpetrigsäure ohne zusätzliche Säure diazotiert wird. Dies ist bei einer Reihe der Versuche der genannten Forscher der Fall, wobei $a = n = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ ist. Dann wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha\,\beta^2}{\gamma}\,k_1\,(a-x)^2 = k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}}\,(a-x)^2,$$

$$\frac{x}{a-x} = \frac{p}{1-p} = a\,\frac{\alpha\,\beta^2}{\gamma}\,k_1\,t = a\,k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}}\,t,$$

woselbst $k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}}$ die Konstante ist, wie sich diese nach *scheinbar* bimolarer Umsetzung berechnet; p ist die dem Zeitpunkte t zugeordnete prozentische Umsetzung an Amin.

Tabelle 3.

1	2	3	4		5		6		7	8	9	
	ζ	η	α		β		γ		*Hantzsch* und *Schümann*			
p %	$\cdot 10^4$			Mittel		Mittel		Mittel	t Min.	p %	$k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}}$ [33c]	Mittel
0	5,8	1,3	0,42	0,43	0,29	0,27	0,71	0,73	30	52	36,0	3
25	4,3	1,2	0,43		0,27		0,735		60	62	27,2	
50	2,7	1,08	0,46		0,24		0,756		120	69	18,6	24
75	1,17	0,80	0,53		0,21		0,788		180	78	19,7	
									240	82	19,0	

In Tabelle 3 sind in Kolumne 2 und 3 für eine Reihe von Umsetzungen p die Werte von ζ und η angegeben, wie sich diese für diese Umsetzungen aus K (= 3,5) und K_n (= $3{,}2 \cdot 10^{-4}$) berechnen; hieraus ergeben sich die Koeffizienten α, β, γ, die für hälftigen Umsatz gemittelt sind (Kolumne 4 bis 6); demnach erhält man

$$k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}} = \frac{0{,}43 \cdot \overline{0{,}27}^2}{0{,}73}\,k_1 = 0{,}043\,k_1;$$

in Kolumne 7 und 8 sind die bezüglichen Versuchsdaten von *Hantzsch* und *Schümann* eingetragen. Die Konstanz des hieraus berechneten „bimolaren" Geschwindigkeitskoeffizienten ($k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}}$, Kolumne 9) ist aus

[33b] Zum Unterschiede vont *atsächlicher* bimolarer „Konstante" (k_{bimol}); s. w. u.

[33c] Die von *Hantzsch* und *Schümann* angeführten Konstanten sind, um zur üblichen Ausdrucksweise zu gelangen, durch a (= $1 \cdot 10^{-3}$) zu dividieren.

naheliegenden sekundären Gründen[34] wohl keine sehr befriedigende, doch steht dessenungeachtet sein numerischer Betrag durchaus im Einklange mit dem zu erwartenden $(6{,}4 \cdot 10^2)$:

$$k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}} = 32\,(24) = 0{,}043\,k_1; \qquad k_1 = 7{,}4\,(5{,}6) \cdot 10^2;$$

diese Übereinstimmung ist, scheint mir, um so bemerkenswerter, als der Umweg, der zur Vergleichungsmöglichkeit dieser beiden Koeffizienten geführt hat, doch ein sehr weiter ist.

Tabelle 4 gibt den weiteren, von *Hantzsch* und *Schümann* an Anilin durchgeführten Versuch wieder, bei dem die Diazotierung in Gegenwart von Säure (HCl) stattfand.

Tabelle 4.

$a = n = h = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	ζ	η			$[H^+]_m$	*Hantzsch* und *Schümann*			k_{trimol}
p %	$\cdot 10^4$		α	β	$\cdot 10^4$	t Min.	p %	k_{bimol}	$\cdot 10^{-4}$
0	4,7	1,0	0,53	0,43	15,7	30	65	62	12,0
25	3,4	0,76	0,55	0,44	14,2	60	72	43	10,5
50	2,0	0,61	0,60	0,48	12,6	120	86	38	12,5
75	0,75	0,39	0,70	0,54	11,1	180	86	34	14,0
						240	88	31	14,0
	Mittel...		0,60	0,47	13,4			Mittel...	12,6

Hier liegt nach Kinetik (B) der allgemeine Fall von Trimolarität vor, und in der Tat zeigt Kolumne 10 gegenüber Kolumne 9, wie sehr hier die Konstanz von k_{trimol} jener von k_{bimol}, berechnet nach Kinetik (A)[35a], überlegen ist, so daß zumindest für Diazotierung des einfachsten aromatischen Amins im Grunde genommen schon vor einem halben Jahrhundert aus der „bimolaren Konstanz" eindeutige Schlüsse nicht hätten gezogen werden sollen. Minder befriedigend ist die numerische Sachlage,

$$k_{\text{trimol}} = 12{,}6 \cdot 10^4 = \frac{0{,}60 \cdot 0{,}47^2}{13{,}4 \cdot 10^{-4}}\, k_1 = 0{,}99 \cdot 10^2;\ k_1 = 12{,}7 \cdot 10^2,$$

welcher Wert etwa doppelt so groß ist wie der erwartete, welch letzterer bei dem in seinen Anfangsbedingungen übereinstimmenden Ver-

[34] Siehe Anm. 11; Bildung von Diazoamidokörpern würde weitere Säure in Freiheit setzen, die die Reaktion verlangsamen müßte. Die Verhältnisse dürften sich hier auch durch Hydrolyse des Aniliniumions komplizieren, die in diesem extremen Fall mit fortschreitender Reaktion nicht mehr unbeachtlich ist; siehe auch *J. H. Hildebrand*, J. Amer. chem. Soc. **35**, 847 (1913).

[35a] Siehe S. 191.

Tabelle 5.
$a = n = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Amin	p-Bromanilin									p-Nitranilin						p-Toluidin			p-Xylidin		
Temp.	0°			10°						0°											
HCl	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$				$5{,}0 \cdot 10^{-3}$					$1{,}0 \cdot 10^{-3}$			$2{,}0 \cdot 10^{-3}$			$1{,}0 \cdot 10^{-3}$					
t Min.	p %	$k_{bi.}$	$k_{tri.} \cdot 10^{-4}$	p %	$k_{bi.}$	$k_{tri.} \cdot 10^{-4}$	p %	$k_{bi.}$	$k_{tri.} \cdot 10^{-4}$	p %	$k_{bi.}$	$k_{tri.} \cdot 10^{-4}$	p %	$k_{bi.}$	$k_{tri.} \cdot 10^{-4}$	p %	$k_{bi.}$	$k_{tri.} \cdot 10^{-4}$	p %	$k_{bi.}$	$k_{tri.} \cdot 10^{-4}$
30	64	59	11,2	80	133	40,0	80	133	40,0	75	100	25,0	75	100	25,0	66	65	12,8	67	68	13,6
60	75	50	12,5	86	102	41,6	86	102	41,6	82	76	25,0	82	76	25,0	73	45	10,7	73	45	10,6
120	84	42	14,9	—	—	—	—	—	—	88	61	28,5	88	61	28,5	82	38	12,5	81	36	11,2
180	89	45	22,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	89	45	22,7	87,5	39	17,5	88,5	43	20,7
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	37	20,6	88	31	14,3	—	—	—

suche[35b], Tabelle 2, vorletzte Zeile, tatsächlich vorgelegen war[36].

Tabelle 5[37] gibt für die weiteren von *Hantzsch* und *Schümann* durchgeführten Versuche an *substituierten* Anilinen[38] — deren Diazotierungsgeschwindigkeit im Sinne obiger Formulierungen mangels vorliegender Daten zur Zeit keine Berechnung erlaubt — eine Zusammenstellung der bi- und trimolar berechneten Konstanten

$$\left(k_{\text{bimol}} = \frac{x}{t \cdot a\,(a - x)}\right.,$$

$$\left. k_{\text{trimol}} = \frac{x\,(2\,a - x)}{t \cdot 2\,a^2\,(a - x)^2}\right);$$

man erkennt auch aus dieser Übersicht, daß die immer wieder geäußerte und gerade auch auf die hier diskutierten Versuche bezogene Annahme erwiesener Bimolarität gewiß nicht hinreichend fundiert ist[39].

[35b] Abgesehen von dem geringfügigen NaCl-Zusatz, dem keinerlei beeinflussende Rolle zukommt.

[36] Über den Grund dieser Diskrepanz vermag ich keine Angabe zu machen; vielleicht war leichte Temperaturerhöhung (über 0° C) eingetreten.

[37] Die Werte sind bis etwa zu 90%igem Umsatz eingetragen.

[38] Unter Hinweglassung der Versuche ohne zusätzliche Säure; siehe Anm. 11.

[39] Reaktionsordnungen können bekanntlich nur unter Variation der Anfangsbedingungen mit hinreichender Sicherheit erschlossen werden, nicht aber aus — zumal „total" berechneter — „Konstanz" innerhalb des Reaktionsverlaufes. — Desgleichen liegt es mir natürlich ferne, der sich in diesen Versuchen äußernden „trimolaren Konstanz" *an sich* besonderes Gewicht beizulegen.

Der von *Hantzsch* und *Schümann*, sowie auch von anderer Seite[40] erhaltene Befund, daß — unter Umständen — Vermehrung der Säurekonzentration keine Erhöhung der Diazotierungsgeschwindigkeit zur Folge hat, findet durch die hier vorgetragenen Überlegungen ihre Erklärung: H^+-Ion hat eine doppelte — hemmende und fördernde — Funktion; durch gesteigerte H^+-Ionkonzentration wird unter sonst unveränderten Verhältnissen der Wert des Quotienten $\frac{[RNH_3^+]}{[H^+]}$, also die Konzentration des Amins, $[RNH_2]$, erniedrigt, anderseits aber die HNO_2-Konzentration erhöht, indem die sie verkleinernden Beträge ζ und η mit wachsender Säurekonzentration ansteigend zurücktreten; innerhalb des Bereiches des Säuregehaltes, in welchem sich diese beiden Einflüsse kompensieren, liegt Einflußlosigkeit des Säuregehaltes vor[41, 42a].

Zusammenfassend und die Ergebnisse verallgemeinernd, die an dem Spezialfall der Diazotierung von Anilin gewonnen sind, läßt sich also für einen weiten Konzentrationenbereich[42b] wohl sagen, daß der zeitliche Verlauf der Diazotierung nicht von Kinetik (A), sondern *von Kinetik (B)* beherrscht wird, daß hier also „anorganische", „aliphatische" und „aromatische" Diazotierung dem identischen Geschwindigkeitsgesetze

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = -\frac{d(RNH_2)}{dt} = \text{prop.}\,\frac{[RNH_3^+]\,[HNO_2]^2}{[H^+]}$$

folgt[43].

[40] *J. Boeseken, W. F. Brandsma* und *H. A. J. Schoutissen*, l. c. — *J. Reilly* und *P. J. Drumm*, l. c.

[41] Auf die komplizierte, vorerst wenig durchsichtige Rolle, die die Säurekonzentration in bezug auf die Diazotierungsgeschwindigkeit zu spielen vermag, haben insbesondere auch *H. A. J. Schoutissen* und *J. Boeseken* (l. c.) hingewiesen; siehe auch *K. H. Saunders*, l. c.

[42a] So ist z. B. v_0 $(a = n = h = 1{,}0 \cdot 10^{-3}) = 37\,(39) \cdot 10^{-6}$ (Tabelle 2); und für v_0 $(a = n = 1{,}0 \cdot 10^{-3}; h = 2{,}0 \cdot 10^{-3})$ berechnet sich $\zeta = 0{,}42 \cdot 10^{-3}$, $\eta = 0{,}08 \cdot 10^{-3}$, und daher

$$v_0 = 6{,}4 \cdot 10^2\,\frac{[(1{,}0 - 0{,}50)\,10^{-3}]^2\,(1{,}0 - 0{,}42)\,10^{-3}}{(2{,}0 + 0{,}50) \cdot 10^{-3}} = 37 \cdot 10^{-6},$$

also mit dem vorher angegebenen Werte identisch.

[42b] *Anmerkung gelegentlich der Korrektur.* Nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung [*E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, Nature (London) **166**, 642 (1950)] über Kinetik und Mechanismus der Diazotierung von Aminperchlorat ($5{,}10^{-4}$ Mol/L), H^+-Konzentration $10^{-5{\cdot}2}$ bis $10^{-4{\cdot}8}$ (Mol/L), ist die Reaktion in bezug auf HNO_2 bimolekular, doch sinkt die Reaktionsordnung von 3 (prop. $[RNH_2]\,[HNO_2]^2$), bei Aziditäten über 0,05 n, zu 2, bei Aziditäten unterhalb 0,002 n, wobei die letztere Reaktionsordnung der Anhydratisierung $2\,HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O$ zugeschrieben wird, während die Ordnung in bezug auf Amin Null wird. Eine ausführliche Publikation wird in Aussicht gestellt.

[43] Siehe S. 196.

Additiv zu der durch diese Beziehung gegebenen Diazotierungsgeschwindigkeit fanden *Schmid* und Mitarbeiter[44] durch Chlorion und Bromion als Katalysatoren bewirkte zusätzliche Beschleunigungen v_b,

$$v_b = [AH^+]\,[HNO_2]\,k_2\,[Cl^-], \quad \text{bzw. } k_3\,[Br^-],$$

mit $k_2 = 1{,}4 \cdot 10^2$, $k_3 = 1{,}7 \cdot 10^4$ [(Mol/L)$^{-2}$, Min.$^{-1}$, 0° C]; der numerische Betrag von k_2 bedingt, daß dieser katalytische Einfluß bei den bisher diskutierten, Cl^- enthaltenden Systemen nicht in Betracht kommt[45].

Die Frage, welcher Mechanismus es ist, der der Kinetik (B) zugrunde liegt, habe ich in meiner eingangs zitierten Arbeit an Hand des Ammoniumnitritzerfalles diskutiert, und ich glaube, daß auch bei eigentlicher Diazotierung die Übereinstimmung in der Kinetik auch auf Übereinstimmung im Mechanismus schließen ließe. Es scheint mir sehr naheliegend, daß die Beteiligung der Molgattung HNO_2 in zweiter Potenz auf — der eigentlichen Diazotierungsreaktion vorgeschalteten — HNO_2-„Zerfall":

$$2\,HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$$

schließen läßt[46], und daß — in Diskussion der Geschwindigkeitsbeziehung in ihrer letzgenannten Form — die Beteiligung der Molgattung H^+ in der Potenz -1 in Zusammenhalt mit der Beteiligung von Aminiumion in der Potenz $+1$ zum Ausdruck bringt, daß es im Umfange der hier diskutierten Versuche das wenn auch nur in äußerst geringer Konzentration vorliegende (freie) Amin[47] ist, dem die maßgebliche, das heißt die Diazotierungsgeschwindigkeit mitbestimmende Rolle zukommt. Schließlich kann es wohl auf Grund aller unserer Erfahrungen als zweifelsfrei gelten, daß die zeitbestimmende Reaktion bimolar ist.

Akzeptiert man diesen Reaktionenrahmen, so läßt sich darüber hinaus wohl noch sagen, daß die „Zerfallsprodukte" der Salpetrigsäure, NO und NO_2, derart in den Reaktionenlauf eingreifen müßten, daß der geschwindigkeitbestimmende Schritt in Verfolg vorausgehender Stufen proportional dem Produkte ihrer Konzentrationen, $[NO]\,[NO_2] =$

---

[44] L. c.; *H. Schmid* und *F. Schubert*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937).

[45] Die Frage, ob Cl^--Ionen auch die Ammoniumnitritzersetzung beschleunigen, wäre untersuchungswert. Angemerkt sei, daß einige Methoden der Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrit sich eines Gemisches von NH_4Cl und $NaNO_2$ bedienen, doch ist auf Gefahr der Bildung von Chlorstickstoff zu achten. *L. Moser*, Die Reindarstellung der Gase. Stuttgart, 1920. — *L. Vanino*, Handbuch der präparativen Chemie. Stuttgart, 1921.

[46] Über die zu dieser Schlußfolgerung führenden näheren Argumente siehe meine in Anm. 1 zitierte Arbeit.

[47] Siehe Anm. 26.

$= \text{prop.}\,[HNO_2]^2$, ist. Bezüglich ihrer Einzelfunktion scheint mir, daß NO_2 es ist, das als Oxydans, NO es ist, das als Reduktans wirkt[48], letztere Reaktionenweise wohl über die Stufen

$$NO \rightarrow NO^+ + e, \qquad NO^+ + OH^- \rightleftarrows HNO_2,$$

Salpetrigsäure rückbildend. Der Versuch, in Zusammenfassung aller dieser Schlußfolgerungen einen detaillierten Reaktionenweg zu formulieren, läßt noch mancherlei Möglichkeiten offen; für den Zerfall von Ammoniumnitrit habe ich zur Kennzeichnung etwa auftretender Radikale eine dieser Möglichkeiten angegeben.

Was die Cl^--Ion- und Br^--Ionkatalyse der Diazotierungsreaktion betrifft, so dürfte diese über Nitrosylchlorid bzw. Nitrosylbromid vor sich gehen[49], und zwar in der Reaktionenfolge[50]

$$HNO_2 \rightleftarrows NO^+ + OH^-,$$

$$NO^+ + Cl^- \rightleftarrows NOCl,$$

$$RNH_2 + NOCl \rightarrow RN_2Cl + H_2O;$$

ist die letztgenannte Stufe geschwindigkeitbestimmend, wobei die beiden vorausgehenden Schritte sich im Gleichgewicht abspielen, so erhält man für den beschleunigenden Effekt

$$v_b = \text{prop.}\,[RNH_2][NOCl] = \text{prop.}'\,\frac{[RNH_3^+]}{[H^+]}\,[NO^+][Cl^-]$$

$$= \text{prop.}''\,\frac{[RNH_3^+]}{[H^+]}\,[HNO_2][H^+][Cl^-] = k_1[RNH_3^+][HNO_2][Cl^-],$$

mithin die experimentell gefundene Beziehung.

Zusammenfassung.

In kritischer Diskussion älterer und neuerer Messungen zur Kinetik der Diazotierung von Anilin läßt sich — wohl in begründeter Verallgemeinerung — der Stand der Kenntnis des Diazotierungsverlaufes dahin kennzeichnen, daß keinerlei Widerspruch zwischen älteren und neueren Daten vorliegt, daß vielmehr zumindest innerhalb eines weiten

---

[48] Im umgekehrten Fall

$$NO_2 \rightarrow NO_2^+ + e,$$

$$NO + e \rightarrow NO^-$$

müßte wohl HNO_3 und N_2O auftreten.

[49] *M. J. S. Dewar*, l. c. Siehe auch *De la Mare*, *Hughes* und *Vernon*, Research, **3**, 192, 242 (1950).

[50] Exemplifiziert im folgenden am Cl^--Ion. — Über das Gleichgewicht $HNO_2 + HCl \rightleftarrows NOCl + H_2O$ siehe *H. Schmid* und *A. Maschka*, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 171 (1941).

Konzentrationenbereiches die Geschwindigkeit der Diazotierung — „anorganischer", „aliphatischer", „aromatischer" — der gleichen Gesetzmäßigkeit

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = k\,\frac{[RNH_3^+][HNO_2]^2}{[H^+]}$$

gehorcht, sofern nur den einzelnen in dieser Geschwindigkeitsgleichung auftretenden Molgattungen deren wahre Konzentrationen zugeordnet werden. Überlegungen über den obwaltenden Mechanismus, sowie über den des katalytischen Einflusses von Cl^--Ionen und Br^--Ionen werden angeschlossen.

Sulfate von Metallen hoher Wertigkeitsstufe.

(2. Mitteilung[1].)

Von

E. Hayek und **K. Hinterauer.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 13. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

In der 1. Mittlg. gleichen Titels wurde über Versuche und Überlegungen berichtet, welche die Darstellung von salzartigen Verbindungen mit Kationen höherer Wertigkeit als bisher bekannt war zum Ziele haben. Durch Umsetzung von Metallchloriden mit SO_3 in nichtwäßrigem Lösungsmittel wurden bisher unbekannte Sulfate von vierwertigen Elementen und verschiedene neue Oxysulfate von fünf- und sechswertigen hergestellt. Im folgenden wird über die Fortsetzung dieser Versuche mit weiteren Metallen berichtet und über Reaktionen mit Metalloiden, die in diesem Zusammenhang von Interesse sind.

Zunächst waren von den Elementen der 5. Gruppe noch Versuche mit Niob und Tantal ausständig. Die Aufschließbarkeit der Niob- und Tantalerze mit Pyrosulfaten und die Löslichkeit der frisch dargestellten Pentoxyde in starken Säuren deutet bereits hin auf die Existenz von Verbindungen, in denen die beiden Metalle als Kation auftreten. Solche wurden aber bisher noch nicht isoliert. Obwohl die Atom- und Ionenradien der beiden Elemente als praktisch gleich groß angesehen werden, zeigt sich in mancher Hinsicht ein unterschiedliches Verhalten, welches darauf hindeutet, daß Tantal größer ist als Niob, zumindest aber zu höheren Koordinationszahlen neigt. Z. B. die leicht vor sich gehende Erniedrigung der Koordinationszahl des Niob im K_2NbF_7 durch Hydrolyse zu einem Oxyfluoridion, während die entsprechende Tantalverbindung stabiler ist. Trotzdem war das Ergebnis der Analyse der in gleicher Weise wie bisher durch Umsetzung der Chloride mit SO_3 in Sulfurylchlorid hergestellten Sulfate unerwartet, nämlich, daß zwar das Niob analog dem fünfwertigen Vanadium und Antimon ein Oxysulfat

[1] 1. Mittlg.: *E. Hayek* und *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. 80, 640 (1949).

$Nb_2O(SO_4)_4$ gibt, das Tantal aber das neutrale Salz $Ta_2(SO_4)_5$. Diese Verbindung ist die einzige bisher bekannte, in welcher man die Existenz eines im Kristallgitter isoliert stehenden fünfwertigen Kations annehmen muß. Die Tantalverbindung ist ebenso wie das Niobsalz und übrigens auch die früher beschriebenen Vanadin- und Wolframverbindungen in rauchender Schwefelsäure löslich, wobei sich sicherlich komplexe Sulfatoanionen bilden.

Es schien ferner notwendig, einige Literaturangaben über Reaktionsprodukte mit SO_3 und die Anwendbarkeit der hier benützten Methode zu überprüfen. Zunächst war von Interesse, ob Pyrosulfurylchlorid, welches als Nebenprodukt der Sulfatbildung aus Chloriden mit SO_3 immer auftritt, auch durch Addition von SO_3 an SO_2Cl_2 gebildet werden kann. Dies tritt jedoch bei den Versuchsbedingungen auch unter lang am Rückfluß fortgesetztem Kochen nicht ein, in Übereinstimmung mit älteren Literaturangaben für kurze Reaktionszeiten.

Ferner prüften wir die Reaktion des $SiCl_4$ mit SO_3 in SO_2Cl_2. Sie führt auch bei großem SO_3-Überschuß nicht zur Bildung einer Ausfällung, sondern nur zu Si_2OCl_6. Wir erhielten erst durch Umsetzung ohne Lösungsmittel im Einschmelzrohr bei 130° eine Fällung, die sich aber nicht als Sulfat, sondern als SiO_2 erwies.

Auch beim Germanium führte die entsprechende Reaktion in Sulfurylchlorid nicht zum Sulfat. Hingegen konnten wir die Bildung des $Ge(SO_4)_2$ im Bombenrohr ohne Lösungsmittel bestätigen[2], wobei es jedoch entgegen diesen Autoren nicht zu plötzlichem Erstarren beim Abdestillieren des Pyrosulfurylchlorids kommt, sondern erwartungsgemäß zur langsamen Vermehrung des sich bildenden Niederschlages nach

$$GeCl_4 + 6\ SO_3 = Ge(SO_4)_2 + 2\ S_2O_5Cl_2.$$

Die Existenz des Germaniumsulfats ist insofern interessant, als sich aus den von *V. M. Goldschmidt*[3] angegebenen Ionenradien des Ge^{4+} und des SO_4'' das Radienverhältnis $0{,}44 : 2{,}4 = 0{,}18$ ergibt, welches nur eine Koordinationszahl 2, also ein Molekelgitter gestattet. Der untere Grenzwert für eine tetraedrische Koordination (Quarztyp) liegt bei 0,23. Dem kommt der Quotient mit dem von *Pauling*[4] berechneten Ionenradius für Ge^{4+} 0,53, nämlich 0,22, näher. Jedenfalls wird dem Wert des Ionenradius von *Pauling* der Vorzug zu geben sein, da eine Molekelbildung bei $Ge(SO_4)_2$ nicht anzunehmen ist, wenn man ihn nicht noch um einige Hundertstel höher ansetzen muß. Dies im Hinblick darauf, daß der Wert 0,53 für die Koordinationszahl 6 berechnet wurde, woraus

[2] *R. Schwarz, P. W. Schenk* und *H. Giese*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 368 (1931).

[3] *V. M. Goldschmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1270 (1927).

[4] *L. Pauling*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 765 (1927).

sich für die Viererkoordination etwa 0,50 ergibt, während 0,55 erst dem Grenzwert entspricht. Für die Koordinationszahl 6 müßte der Ionenradius des Germaniums dementsprechend 0,58 betragen.

Während also bei den vierwertigen Elementen der 4. Gruppe des Periodensystems alle mit Ausnahme der kleinsten, Kohlenstoff und Silicium, normale Sulfate bilden, diese kleinen aber nur Oxyde, ist deren Existenzgrenze in der 5. Gruppe in die vorletzte Periode gerückt, während von vier fünfwertigen Elementen mittleren Atomgewichts dieser Gruppe Oxysulfate bekannt sind. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang eine Verbindung des Stickstoffpentoxyds mit SO_3 der Formel $N_2O_5 \cdot 4\,SO_3$, die analog den anderen Oxysulfaten der Gruppe als $N_2O(SO_4)_4$ geschrieben werden könnte. Dem Schmelzpunkt 124° entsprechend wird man sie aber nicht als stark polar aufgebaut ansehen dürfen. Die Entdecker[5] schrieben ihr die Kettenformel eines Nitryltetrasulfats zu $NO_2(OSO_2)_4ONO_2$. Auch *Weitz*[6] faßte sie als Salz der Base NO_2OH mit einer sehr starken Tetraschwefelsäure auf. Eine Formulierung[7], welche nicht eine Zerreißung der N—O—N-Bindungen nötig macht, wäre die eines Pyrosulfats $N_2O_3(S_2O_7)_2$. Besonders wird man aber auch eine Addition der SO_3-Molekel an die vier endständigen Sauerstoffatome des N_2O_5 in Betracht ziehen müssen, ohne daß es zur Ausbildung von selbständigen Sulfatgruppen kommt. Der relativ hohe Schmelzpunkt im Vergleich zu den Komponenten würde sich wohl aus der Molekelgröße allein ungezwungen erklären lassen.

Eine analoge Verbindung von Phosphor ist nicht bekannt, das dürfte mit der großen Stabilität des Molekels P_4O_{10} zusammenhängen.

Experimenteller Teil.

$Nb_2O(SO_4)_4$.

$NbCl_5$ gibt mit SO_2Cl_2 eine weiße Additionsverbindung. Ohne Rücksicht auf diese wurde SO_3 zugesetzt (15 g zu 3 g $NbCl_5$ in 250 ccm SO_2Cl_2) und 40 Stdn. mit Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach der Gl. $2\,NbCl_5 + 14\,SO_3 = Nb_2O(SO_4)_4 + 5\,S_2O_5Cl_2$ resultierende Niederschlag ist weiß, feinteilig und klebrig. Wegen seiner extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurde er in einer eigens konstruierten Apparatur filtriert: Eine Glasfilternutsche sitzt, durch Schliffverbindung am unteren Rohr herausnehmbar, in einem zylindrischen Gefäß, welches unterhalb der Schliffverbindung mit dem unteren Rohr der Nutsche verschmolzen ist und oben eine Schliffkappe trägt. Die Schliffkappe setzt sich in einem doppelt gewinkelten Rohr fort, welches an dem wiederum abwärts gerichteten Schenkel mit Schliff einen Hahn und dann ein langes Phosphorpentoxydrohr trägt. Das untere Rohr

[5] *A. Pictet* und *C. Karl*, Compt. rend. Acad. Sci. Paris **15**, 238 (1907).

[6] *E. Weitz*, Chem. Ber. d. Reichsamtes f. Wirtschaftsausbau, November **1941**, 169.

[7] Diskussionsbemerkung von Prof. *F. Seel*, München, auf der Chemikertagung Frankfurt 1950.

der Nutsche geht nach dem Austreten aus dem zylindrischen Gefäß durch einen Hahn und sitzt dann mit einem weiteren Schliff auf einem Kolben, der das Filtrat aufnimmt und vom Kolbenhals über Trockenrohre mit der Vakuumflasche in Verbindung steht. Das Filtergut wird durch das Doppelwinkelrohr eingesaugt und dann an dieses das Pentoxydrohr angesetzt, so daß die dem Absaugen nachströmende Luft vollkommen getrocknet wird. Ferner kann der Niederschlag nach dem Filtrieren und dem Waschen mit Sulfurylchlorid durch stunden- oder tagelanges Überleiten absolut trockenen Gases von dem hartnäckig anhaftenden Sulfurylchlorid befreit werden. Durch die Anordnung wird im übrigen verhindert, daß durch SO_3 angegriffenes Hahnfett mit dem Niederschlag in Berührung kommt.

Die Analyse ergab:

Nb_2O_5: Ber. 45,27. Gef. 45,06, 45,42.

SO_3: Ber. 54,73. Gef. 53,81, 54,68.

Cl: Ber. 0,00. Gef. 0,52, 0,67.

Die Substanz gibt bald über 100° SO_3 ab.

$Ta_2(SO_4)_5$.

$TaCl_5$ gibt, wenn auch in der Kälte nicht sofort, ebenfalls eine Additionsverbindung mit Sulfurylchlorid. Die Reaktion wurde in genau gleicher Weise wie bei der Niobverbindung beschrieben, durchgeführt. Der Sulfatniederschlag ist weiß, sofern nicht von der Herstellung des Chlorids Kohlenstoffverbindungen eingeschleppt werden, so daß mit SO_3 Graufärbung resultiert. Er ist ebenfalls feinteilig und erscheint klebrig, nach andauerndem Trocknen in der oben beschriebenen Apparatur aber körnig und eher etwas weniger wasserempfindlich, als die Niobverbindung. Die Analyse ergab:

Ta_2O_5: Ber. 52,57. Gef. 51,79, 52,47.

SO_3: Ber. 47,43. Gef. 47,61, 47,35.

Cl: Ber. 0,00. Gef. 0,48, 0,50.

Reaktion von SO_2Cl_2 mit SO_3.

Asbestartiges SO_3 löst sich in Sulfurylchlorid nur sehr langsam, ist jedoch unbeschränkt damit mischbar. *Oddo* und *Sconzo*[8] haben bereits angegeben, daß diese Mischung ohne Verbindungsbildung vor sich geht. Wir erhitzten Gemenge im Verhältnis 1 : 3, 1 : 1 und 3 : 1 zirka 24 Stdn. zum Sieden und destillierten dann ab. In allen Fällen ging die Gesamtmenge im Bereich zwischen den Siedepunkten der beiden Substanzen über, Pyrosulfurylchlorid (Sdp. 153°) wurde also nicht gebildet.

Rheniumheptoxyd und SO_3.

Re_2O_7 löst sich in der Kälte in SO_2Cl_2 langsam, durch vorsichtiges Erhitzen kann ohne Reduktion Beschleunigung erzielt werden. Die farblose Lösung wird bei Zusatz von SO_3 orange und nach weiterem Erhitzen rot. Beim Abdampfen, auch beim Evakuieren bei Zimmertemp., färbt sich die immer viskoser werdende Lösung rotviolett. Das Rhenium befindet sich darin zum Teil in niedrigerer Oxydationsstufe.

---

[8] *G. Oddo* und *A. Sconzo*, Gazz. chim. ital. **57**, 83 (1927).

Osmiumtetroxyd und SO_3.

In OsO_4 wurde SO_3 eindestilliert, wobei eine Reaktion unter Entwicklung grüner Dämpfe eintrat. Nach Abdestillieren des überschüssigen SO_3 hinterblieb ein dickflüssiger Rückstand, der beim Evakuieren unter Blasenbildung zu einer schwarzen Masse erstarrte. Die Analyse entsprach ungefähr der Zusammensetzung $OsO_4 \cdot 3\ SO_3$, jedoch war nachzuweisen, daß zum Teil Reduktion des Osmiums stattgefunden hatte.

Platintetrachlorid ist in SO_2Cl_2 unlöslich. Es erfolgt mit SO_3 auch bei mehrwöchigem Kochen am Rückfluß keine Reaktion.

Zusammenfassung.

In Fortsetzung früherer analoger Versuche wird über die Herstellung von $Nb_2O(SO_4)_4$ und $Ta_2(SO_4)_5$ berichtet. Letzteres ist die einzige Verbindung mit isoliert stehendem fünfwertigem Kation. Versuche mit Re, Os und Pt führten nicht zu definierten Verbindungen. Aus der Existenz des $Ge(SO_4)_2$ werden Schlüsse auf die Größe des Ionenradius des Germaniums gezogen. Es wurden ferner Umsetzungen von Metalloidverbindungen mit SO_3 untersucht.

Die Methodik der rechnerischen Behandlung von Simultanreaktionen.

Zugleich Erläuterung einschlägiger Arbeiten von Emil Abel.

Von

A. Skrabal, w. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., Graz.

(Eingelangt am 16. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

1. Die Mehrakttheorie.

Eine vieljährige Befassung mit den Problemen der chemischen Kinetik hat mich zu einem rationellen und disziplinierten *Rechenverfahren* geführt, nach welchem ein *vorgegebenes* System einer Vielzahl von Simultanvorgängen mathematisch zu behandeln ist. Es folgt zwangsläufig aus dem Zuendedenken aller Forderungen der chemischen Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre (Massenwirkungsgesetz), und erlaubt es, je nach den *relativen* Geschwindigkeiten der einzelnen Teilvorgänge, die mannigfachen *Möglichkeiten* des zeitlichen Ablaufes des Systems und seine Gesetzlichkeiten aufzuzeigen.

Die leitenden Begriffe der Theorie der Simultanreaktionen sind der Begriff der *unabhängigen* Reaktionen und der des *Mehrakters*[1]. Besteht das System aus n unabhängigen Reaktionen, die sowohl *Urreaktionen* als auch *Bruttoreaktionen* sein können, so kann sein zeitlicher Ablauf als Einakter, Zweiakter bis n-Akter erfolgen. Die Zeitdauer der aufeinanderfolgenden Reaktionsakte ist häufig größenordnungsmäßig verschieden, derart, daß der Ablauf eines Aktes sehr viel mehr Zeit erfordert als der aller vorhergehenden und sehr viel weniger als der aller folgenden Reaktionsakte. Unter gleichbleibenden Bedingungen von Temperatur, Druck, Belichtung und Katalyse wird der Experimentator in der Regel *nur einen Reaktionsakt* verfolgen können, den man als den *Meßakt* bezeichnen kann. Alle vorhergehenden Reaktionsakte sind unter gleichbleibenden Bedingungen für ihn unmeßbar rasch, alle folgenden unmeßbar langsam. Die mit Ende eines Reaktionsaktes erreichten Beziehungen

[1] *A. Skrabal*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 219 (1949).

zwischen den Reaktionspartnern oder Reaktanten bestehen während der folgenden Akte als *laufende Beziehungen* weiter. Zwischen die einzelnen Reaktionsakte fällt häufig eine *reaktionslose Pause*, während welcher das chemische Geschehen scheinbar ruht.

Nach einer zwischen Herrn Kollegen *Werner Kuhn* aus Basel und mir stattgefundenen Aussprache bedarf der Begriff der „reaktionslosen Pause" einer näheren Erläuterung. Es ist nicht so, daß während dieser Pause keine Reaktionen statthaben und also die Reaktionsgeschwindigkeiten vernachlässigbar wären, sondern so, daß die reaktionslose Pause durch keinen wesentlichen *Stoffumsatz* gekennzeichnet ist, indem die relativ raschen Reaktionen bereits so gut wie abgelaufen sind, die relativ sehr viel langsameren aber noch zu keinem greifbaren Ergebnis geführt haben. Weil wir jedoch im *Experimente* die Reaktionsgeschwindigkeiten nur aus Stoffumsätzen zu messen vermögen, können wir von einer reaktionslosen Pause sprechen. Erst mit Ende des jeweils letzten Reaktionsaktes oder der Erreichung des totalen Gleichgewichtes sind Reaktionsgeschwindigkeit *und* Stoffumsatz tatsächlich Null.

Leider haben meine Darlegungen seitens der Fachwelt nicht die Beachtung erfahren, die sie meines Erachtens verdienen, was wenigstens zu einem Teile auf die kriegs- und nachkriegsbedingten Verhältnisse zurückzuführen sein mag. Ich verweise hier vor allem auf die vielen, in letzter Zeit erschienenen Untersuchungen von *Emil Abel*[2]. An dem Gegenstand *zweier* dieser Arbeiten[3] will ich im folgenden meine Betrachtungs- und Rechenweise und ihre Anwendbarkeit dartun. Während ich zunächst Systeme behandelte, die auf *einem* Wege zu *einer* Bruttoreaktion führten[4], hernach Systeme, die auf *mehreren* Reaktionsbahnen *dieselbe* Bruttoreaktion ergaben[5], sollen hier vor allem Systeme besprochen werden, die zu *mehreren* Bruttoreaktionen leiten.

2. Das einfache System Halogenid—Halogen—Wasserstoffsuperoxyd.

Ich beginne mit einem verhältnismäßig *einfachen System* von Simultanreaktionen in *wäßriger Lösung*, das schon vor rund hundert Jahren die Aufmerksamkeit hervorragender Chemiker, wie *C. F. Schönbein* und *E. Lenssen*, auf sich lenkte und bis heute noch *stark umstritten* ist[6]. Die Reaktionen des Systems sind:

---

[2] *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 178, 457 (1948); **80**, 122, 186, 379, 449, 455, 485, 771, 776 (1949); **81**, 7, 339, 346, 539, 681, 685, 798, 955, 965, 1029, 1045 (1950).

[3] *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 178 (1948); **80**, 122 (1949).

[4] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **74**, 293 (1943).

[5] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **80**, 21 (1949).

[6] Über die wichtigste Literatur siehe *H. Schmid* in *G. M. Schwab*, Handbuch der Katalyse, Bd. II (Wien 1940), S. 1, und *A. Skrabal*, Homogenkinetik (Dresden und Leipzig 1941), S. 177.

$$2\,H^+ + 2\,X^- + H_2O_2 = X_2 + 2\,H_2O, \qquad (I)$$
$$X_2 + H_2O_2 = 2\,H^+ + 2\,X^- + O_2, \qquad (II)$$
$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2, \qquad (III)$$

wo X ein Halogen der Triade ist, vor allem Brom und Jod. Sie sollen bei einem *Überschuß* an Wasserstoffsuperoxyd statthaben.

Die letzte der drei Reaktionen ist so geartet, daß sie für sich allein *nicht* oder nur unmerklich statthat, wohl aber deutlich und *wesentlich* bei Gegenwart von Halogen oder Halogenwasserstoff bzw. Halogenid. Der Tatbestand, wonach *Unterhalogenigsäure* HXO mit H_2O_2 sehr rasch und vollkommen unter Sauerstoffentwicklung reagiert, legt den Gedanken nahe, daß obige drei Reaktionen „*Bruttoreaktionen*" sind und über das System der „*Urreaktionen*":

$$H^+ + X^- + H_2O_2 = HXO + H_2O, \qquad (1)$$
$$H^+ + X^- + HXO = X_2 + H_2O, \qquad (2)$$
$$H_2O_2 + HXO = H^+ + X^- + H_2O + O_2 \qquad (3)$$

zustande kommen.

Zwischen den Gleichungen der Bruttoreaktionen und der Urreaktionen bestehen folgende *drei* Beziehungen:

$$\begin{aligned} (I) &= (1) + (2), \\ (II) &= (3) - (2), \\ (III) &= (1) + (3) \end{aligned} \qquad (4)$$

und zwischen denen der drei Bruttoreaktionen unter sich die *eine* Relation:

$$(III) = (I) + (II). \qquad (5)$$

Im System der Bruttoreaktionen ist X_2 ein *Zwischenstoff*, der nach (I) entsteht und nach (II) wieder abreagiert. Würden letztere Reaktionen gleich rasch gehen, so würde die Reaktion (III) *allein* beobachtet werden. Das ist im allgemeinen *nicht* der Fall, von Halogenwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd ausgehend, wird im Experimente die Bildung von X_2 wahrgenommen. Der Zwischenstoff ist ein „*Stabiles*". Die drei Bruttoreaktionen sind aber voneinander *nicht* unabhängig, sondern lassen sich wegen der Beziehung (5) auf $3 - 1 = 2$ *unabhängige Reaktionen* zurückführen. Damit ist einmal gesagt, daß sich der jeweilige *Zustand* des Bruttosystems durch die *zwei* Umsatzvariablen der unabhängigen Reaktionen beschreiben läßt, und ferner, daß sein Ablauf als Einakter und Zweiakter zu erfolgen vermag.

Die drei Reaktionsgleichungen des Ursystems sind voneinander *unabhängig*, zur Beschreibung des jeweiligen *Zustandes* des Systems bedarf es aller *drei* Umsatzvariablen. Die zeitliche Veränderung des Zustandes oder der *Ablauf* des Systems kann grundsätzlich als Einakter, Zweiakter oder Dreiakter erfolgen.

Das HXO des Systems der Urreaktionen ist ein *Zwischenstoff*, der gegenüber den anderen Reaktanten oder Stabilen immer nur in verschwindend *kleinen Mengen* auftritt. Dieser Zwischenstoff ist ein „*In-*

stabiles" des Systems. Es ist das daran gelegen, daß das Instabile in dem Maße, als es nach (1) entsteht, nach (2) und (3) wieder abgefangen wird. Bezeichnen x_1 bis x_3 die Umsatzvariablen des Ursystems und x_1' bis x_3' ihre zeitlichen Veränderlichkeiten oder die Reaktionsgeschwindigkeiten der drei Reaktionen, so gilt daher

$$x_1' = x_2' + x_3' \tag{6}$$

oder die „*Stationaritätsbeziehung*". Sie ist nicht im vorhinein gegeben, sondern muß sich erst *ausbilden*, und diese Ausbildung erfordert Zeit und daher einen Reaktionsakt für sich. Um diesen Akt ist das Ursystem reicher als das Bruttosystem. Da letzteres als Einakter und Zweiakter verlaufen kann, so muß dementsprechend das Ursystem entweder als Zweiakter oder als Dreiakter ablaufen.

Während der Ausbildung der Stationaritätsbeziehung ist hinsichtlich der *Stabilen* kein merklicher Umsatz wahrzunehmen, der Akt, in dem sich die Relation (6) ausbildet, ist „*umsatzlos*". Ein Umsatz hinsichtlich der Stabilen ist erst in dem folgenden „*Umsatzakt*" wahrzunehmen. Letzterer ist der zweite Akt des Zweiakters des Ursystems.

Die Konzentration des Instabilen ist derart gering, daß das Instabile die *Stöchiometrie* des Bruttosystems nicht zu stören vermag. Von den Reaktionen des letzteren sind *zwei* unabhängig. Im gegebenen Falle ist es ganz *gleichgültig*, *welche zwei* der drei Reaktionen (I), (II), (III) wir als die unabhängigen hinstellen. Wir wählen *willkürlich* die beiden ersten mit den Umsatzvariablen ξ_1 und ξ_2. Für den Umsatzakt gelten dann folgende Konzentrationen der *Stabilen*:

$$\left.\begin{aligned}
[X_2] &= A = a + x_2 = a + \xi_1 - \xi_2, \\
[X^-] &= B = b - x_1 - x_2 + x_3 = b - 2\,\xi_1 + 2\,\xi_2, \\
[H^+] &= H = h - x_1 - x_2 + x_3 = h - 2\,\xi_1 + 2\,\xi_2, \\
[H_2O_2] &= P = p - x_1 - x_3 = p - \xi_1 - \xi_2, \\
[O_2] &= C = c + x_3 = c + \xi_2.
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Hieraus ergibt sich durch Gegenüberstellung und Differentiation nach der Zeit für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktionen (I) und (II) und die der Teilreaktionen (1) bis (3):

$$\left.\begin{aligned}
\xi_1' &= x_1' = x_2' + x_3', \\
\xi_2' &= x_3'.
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die Konzentration x des *Instabilen* HXO läßt sich allein aus den Umsatzvariablen der *Urreaktionen* nach $x = x_1 - x_2 - x_3$ beschreiben. Im stationären Zustande ist letztere eine *kleine* Differenz und daher $x_1 = x_2 + x_3$, oder, nach der Zeit differenziert:

$$x_1' = x_2' + x_3', \tag{9}$$

identisch mit der Beziehung (6). Letztere ist dort aus der *Kinetik*, hier aus der *Stöchiometrie* hergeleitet worden.

Bezeichnen wir die Koeffizienten der hinläufigen Ur- oder Teilreaktionen mit $\varkappa$, die der rückläufigen mit λ, so wird aus (9):

$$(\varkappa_1 H B P - \lambda_1 x) = (\varkappa_2 H B x - \lambda_2 A) + (\varkappa_3 P x - \lambda_3 H B C),$$

wonach sich für das Instabile im stationären Zustande berechnet:

$$x = \frac{\varkappa_1 H B P + \lambda_2 A + \lambda_3 H B C}{\lambda_1 + \varkappa_2 H B + \varkappa_3 P}, \tag{10}$$

welche *eine* Beziehung mit *Ende* des jeweils *letzten* Reaktionsaktes oder im totalen Gleichgewichte *notwendig* zu den *drei* Gleichungen für x führt:

$$x = \frac{\varkappa_1 H B P}{\lambda_1} = \frac{\lambda_2 A}{\varkappa_2 H B} = \frac{\lambda_3 H B C}{\varkappa_3 P}. \tag{11}$$

Hiernach und nach (8) berechnen sich die Geschwindigkeiten ξ_1' und ξ_2' der unabhängigen Bruttoreaktionen (I) und (II) als Funktionen von ξ_1 und ξ_2, da sich die Stabilen nach (7) als Funktionen von ξ_1 und ξ_2 darstellen.

Im allgemeinen operiert man in der Simultankinetik mit den *Umsatzvariablen* und nicht mit den Stoffen, gegen welchen Grundsatz in der Literatur häufig verstoßen wird[7]. In das *Rechenergebnis* aber dürfen wir die *unabhängigen Stoffe* und ihre zeitliche Veränderlichkeit einführen. Vom Standpunkt der Phänomenologie ist letzteres sogar angezeigt, denn was wir im *Experimente* messen, sind nicht Umsatzvariable, sondern *Stoffe*. Die Zahl der unabhängigen Stoffe ist ebenso groß wie die der unabhängigen Bruttoreaktionen, hier also *zwei*. Sie ist zugleich die Zahl der *unabhängigen Analysen*, welche man ausführen muß, um die jeweilige Zusammensetzung des reagierenden Systems angeben zu können.

Als die unabhängigen Stoffe wählen wir das *Halogen* und den *Sauerstoff*. Aus letzteren folgt dann nach den Gleichungen in (7) für die Umsatzvariablen:

$$\left.\begin{aligned} \xi_1 &= (A - a) + (C - c), \\ \xi_2 &= (C - c), \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

und für die Geschwindigkeiten der unabhängigen Bruttoreaktionen durch Differentiation nach der Zeit:

$$\xi_1' = A' + C', \quad \xi_2' = C'. \tag{13}$$

Wenn A und C unabhängige Stoffe sind, so müssen sich aus ihnen auch die laufenden Konzentrationen der *übrigen* Stoffe ergeben, was tatsächlich der Fall ist, denn aus (7) folgt:

[7] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **74**, 313 (1943).

$$\left.\begin{aligned} B &= b - 2\,(A - a), \\ H &= h - 2\,(A - a), \\ P &= p - (A - a) - 2\,(C - c). \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Das *Ergebnis* der Berechnung der *Bruttogeschwindigkeiten* kleiden wir in die Form:

$$\left.\begin{aligned} A' = x_2' &= \xi_1' - \xi_2' = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\lambda_1 + \varkappa_2 H B + \varkappa_3 P}, \\ C' = x_3' &= \xi_2' = \frac{\Delta_2 + H B \Delta_3}{\lambda_1 + \varkappa_2 H B + \varkappa_3 P}, \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

worin die Δ die „*Richtungsdifferenzen*" (RD) bedeuten:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1 &= \varkappa_1 \varkappa_2 H^2 B^2 P - \lambda_1 \lambda_2 A, \\ \Delta_2 &= \lambda_2 \varkappa_3 A P - \varkappa_2 \lambda_3 H^2 B^2 C, \\ \Delta_3 &= \varkappa_1 \varkappa_3 P^2 - \lambda_1 \lambda_3 C, \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

und die Konzentrationen der Stabilen entweder nach (7) Funktionen von ξ_1 und ξ_2 oder nach (12) und (14) Funktionen von A und C sind.

Die RD sind von der Form der *Bruttoreaktionen* und lassen sich aus den Reaktionsgleichungen der letzteren *herauslesen*, als Koeffizienten führen sie aber die der *Urreaktionen*, über welche sie annahmegemäß allein verlaufen. Sie können positiv oder negativ sein, je nach dem Sinne, in welchem die betreffende Bruttoreaktion im Experimente statthat.

Die übrigen Größen in den Zeitgesetzen (15) sind jedoch stets *positiv*. Sie bestimmen *nicht* die Richtung, wohl aber sehr wesentlich die *Geschwindigkeit* und sollen daher als die „*Geschwindigkeitsfaktoren*" (GF) der Bruttoreaktionen bezeichnet werden. Schreiben wir für den *Nenner* der Zeitgesetze Φ, so ist $1/\Phi$ der GF der Bruttoreaktionen (I) und (II) und HB/Φ der der Reaktion (III).

Wie von den drei Bruttoreaktionen nur zwei unabhängig sind, so sind auch von den drei RD nur zwei unabhängig, und in der Tat läßt sich an der Hand der Gl. (16) leicht zeigen, daß, wenn von den drei RD zwei Null sind, es auch die dritte ist.

Die Bruttoreaktionen sind „*irreversibel*", im üblichen Experimente machen sich ihre Gegenwirkungen *nicht* geltend. Alsdann entarten die Gl. (15) zu:

$$\left.\begin{aligned} A' = x_2' &= \frac{(\varkappa_1 \varkappa_2 H^2 B^2 - \lambda_2 \varkappa_3 A) P}{\varkappa_2 H B + \varkappa_3 P}, \\ C' = x_3' &= \frac{(\lambda_2 A + \varkappa_1 H B P) \varkappa_3 P}{\varkappa_2 H B + \varkappa_3 P}, \end{aligned}\right\} \qquad (17)^*$$

indem λ_1 und λ_3 so gut wie Null sind[8].

[8] Die Formeln, auf welche im Texte wiederholt Bezug genommen wird, sind mit einem Sternchen * versehen. Um das Zurückblättern zu vermeiden, tut der Leser gut, sich letztere auf einem Blatt Papier herauszuschreiben.

Aus diesen Zeitgesetzen geht hervor, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung immer *positiv* ist. Die zeitliche Veränderlichkeit des Halogens hängt von dem Vorzeichen der Differenz:

$$\Delta = \varkappa_1 \varkappa_2 H^2 B^2 - \lambda_2 \varkappa_3 A \qquad (18)$$

ab. Ist letztere positiv, so *bildet* sich Halogen oder die Bruttoreaktion (I) ist rascher als (II), ist sie negativ, so *verschwindet* Halogen oder (II) verläuft rascher als (I). In *beiden* Fällen wird der Absolutwert Δ mit der Zeit immer kleiner, und wenn er sich der Null gehörig genähert hat, sind (I) und (II) *gleich rasch* geworden oder die Reaktion (III) verläuft *bruttomäßig* für sich *allein*. Ihr Verlauf ändert *nichts* an den Werten von A, B und H, von den Geschwindigkeiten in (17) ist allein C' endlich und $A' = 0$. Von da ab gilt $\varkappa_1 \varkappa_2 H^2 B^2 = \lambda_2 \varkappa_3 A$ oder

$$\frac{A}{H^2 B^2} = \frac{\varkappa_1 \varkappa_2}{\varkappa_3 \lambda_2} = v = \text{konst.} \qquad (19)^*$$

Diesen *Zustand* des Bruttosystems der irreversiblen Reaktionen (I) bis (III) nennt *E. Abel* mit allem Recht die *„reine Katalyse"* der Reaktion (III), und zwar (im Jodfalle) die *„Jod-Jodionkatalyse"*, weil die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion (III) sowohl vom Halogen A wie vom Halogenid B abhängig ist. In ihm ist die einzige reversible Urreaktion (2), die Halogenhydrolyse, im *chemischen Gleichgewichte*, da ihre Koeffizienten $\varkappa_2$ und λ_2 in (19) nur als *Quotient* auftreten.

Den Zustand (19) nennt die Schule von *W. C. Bray*[9] „steady state" oder den „stationären Zustand"[10]. Letzteres Wort möchte ich lieber für jenen Zustand reserviert halten, der sich *vor Eingang* in die Bruttoreaktionen ausbildet, hier also die Gl. (6). Der Zustand (19) stellt sich erst *gegen Ende* der irreversiblen Bruttoreaktionen (I) und (II) ein, weshalb ich vorgeschlagen habe, ihn als *„Grenzzustand"* (GZ) zu bezeichnen. Im Grenzzustand der reinen Katalyse geht die Reaktion (III) so lange vor sich, bis so gut wie alles H_2O_2 verschwunden ist und sich in den RD (16) die *zweiten* Terme geltend machen. Letzten Endes landet also auch der GZ im *chemischen Gleichgewichte*. Bei reversiblem Verlauf der Bruttoreaktionen schließt das Reaktionsgetriebe mit dem *Gleichgewichte* ab, bei „irreversiblem" bildet sich *vornächst* der GZ aus. Im letzteren spielt die Differenz (18) die nämliche Rolle wie die RD bei reversiblen Bruttoreaktionen, weshalb man sie *„Grenzdifferenz"* (GD) nennen kann. Und wie man aus den Reaktionsgleichungen der reversiblen *Bruttoreaktionen* die RD (16) herauslesen kann, so vermag man das bei irreversiblen aus der GD (18) zu tun[11].

[9] *W. C. Bray* und *R. S. Livingston*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1251, 2048 (1923); **48**, 58 (1926); **50**, 1654 (1928).

[10] *H. A. Liebhafsky*, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 25 (1934).

[11] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **81**, 239 (1950).

Die Gesetze des irreversiblen Verlaufes gehen aus jenen des reversiblen durch Entartung hervor. So wird aus der Gl. (10) für das *Instabile* durch Entartung ($\lambda_1 = \lambda_3 = 0$):

$$x = \frac{\lambda_2 A + \varkappa_1 H B P}{\varkappa_2 H B + \varkappa_3 P}. \qquad (20)^*$$

Und wie im Gleichgewichte die Gl. (10) in die *drei* Gl. (11) übergeht, so werden für den GZ aus der Gl. (20) die *zwei* Gleichungen[12]:

$$x = \frac{\lambda_2 A}{\varkappa_2 H B} = \frac{\varkappa_1 H B}{\varkappa_3}. \qquad (21)^*$$

und damit die Beziehung (19) des GZ. Im GZ ist also $A' = 0$ und für die Sauerstoffentwicklung gelten nach (17), (19) und (21) die *identischen* Gleichungen:

$$C' = \frac{\lambda_2 \varkappa_3 A P}{\varkappa_2 H B} = \varkappa_1 H B P. \qquad (22)$$

Der Grenzzustand kann *niemals überschritten* werden, weil mit seiner Erreichung die treibende Kraft des Zeitgesetzes für A' in (17) Null geworden ist. Gegen diesen Grundsatz verstößt *E. Abel*[13], indem er die Meinung vertritt: „Von Jodentwicklung zu Jodverbrauch geht das Reaktionsspiel stetig über unter Passierung reiner H_2O_2-Katalyse."

Im Grenzzustande verläuft die Reaktion (III) als alleiniger Vorgang „*katalysiert*", vorher kann sie durch andere Reaktionen „*induziert*" werden. Nur in dem singulären (unwahrscheinlichen) Falle, daß zwischen den Anfangskonzentrationen der Stabilen die Beziehung $\varkappa_1 \varkappa_2 h^2 b^2 = \lambda_2 \varkappa_3 a$ besteht, verläuft von *Anfang* an die reine Katalyse. Die möglichen Erscheinungen der Induktion folgen schon aus der GD und diese wieder aus dem *System der Bruttoreaktionen*. Es sind drei *Einakter* des Bruttosystems denkbar. Wenn die beiden Terme der GD kommensurabel, so sind auch (I) und (II) von ähnlicher Geschwindigkeit und *beide* Reaktionen induzieren. Überwiegt der erste Term der GD, so ist (I) die induzierende Reaktion, im entgegengesetzten Falle die Reaktion (II). In allen *Einaktern* des Bruttosystems sind die Geschwindigkeiten der induzierenden und der induzierten Reaktion *vergleichbar*.

Die *Induktion bleibt aus*, wenn die Reaktion, die induzieren soll, *allzu rasch* ist. Der Ablauf des Bruttosystems geht dann im *Zweiakter* vor sich. Die Terme der GD sind *größenordnungsmäßig* verschieden. Ist der erste Term der sehr viel größere, so verläuft im *ersten* Akte des Zweiakters die Reaktion (I) oder die Halogenbildung, im entgegengesetzten Falle die Reaktion (II) oder der Halogenverbrauch. In *beiden* Zweiaktern erfolgt als *zweiter* Akt die *reine Katalyse* der Reaktion (III) mit einer Geschwindigkeit, die gegenüber der des ersten Aktes außerordent-

[12] *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **42**, 228 (1936).

[13] *E. Abel* und *L. Blumenkranz*, Mh. Chem. **66**, 181 (1935). Siehe die Fußnote 18 auf S. 187.

lich *gering* ist. Der Ablauf der Reaktionen (I) bzw. (II) des ersten Aktes der Zweiakter geht derart *vollkommen*, glatt und rasch gegenüber der Reaktion (III) vor sich, daß die Reaktionen (I) bzw. (II) zur *quantitativen* Bestimmung von X^- und H_2O_2 bzw. X_2 und H_2O_2 Verwendung finden können. Nach den Einaktern wäre dies unmöglich.

Dieselben Induktionserscheinungen folgen natürlich auch an der Hand des *Systems der Urreaktionen*. Darüber hinaus leistet dieses System *sehr viel mehr*, indem aus ihm a ich das Instabile und die GF hervorgehen. Die Gl. (17) sind die des Umsatzaktes der *Zweiakter*. Im vorhergehenden ersten Akte stellt sich die Stationaritätsbeziehung $x_1' = x_2' + x_3'$ ein, die zur Gl. (20) für das Instabile führt. Erst mit *Ende* des Umsatzaktes geht (20) in die *beiden* Gl. (21) über.

Bisher wurde angenommen, daß dieser Übergang in *einem Zuge* erfolgt. Es kann aber auch *anders* sein.

Einmal kann sich die zweite Beziehung $x = \varkappa_1 H B' \varkappa_3$ in (21) schon im *ersten* Akte ausbilden, sowie x_2' gegenüber x_3' verschwindend *klein* ist. Alsdann kann man $x_2' = 0$ setzen und erhält als Stationaritätsbeziehung $x_1' = x_3'$. Das *Halogen A* ist nunmehr ein *Instabiles*, vom Ursystem bleiben nur die Reaktionen (1) und (3) übrig, vom Bruttosystem allein die Reaktion (III). Für die Sauerstoffentwicklung nach (III) gilt daher $C' = x_1' = x_3'$ oder ausgerechnet:

$$C' = \varkappa_1 H B P.$$

Das ist aber das Zeitgesetz der von *G. Bredig*[14] vor langer Zeit untersuchten „*Jodionkatalyse*" des Wasserstoffsuperoxyds. Dieser Forscher hat beobachtet, daß in den Lösungen von KJ und H_2O_2 neben der Katalyse im ganz *geringen Ausmaße* die Reaktion $2\,KJ + H_2O_2 = J_2 + 2\,KOH$ statthat. Auf der Basis unseres Ursystems läßt sich sagen, daß wegen der Instabilität des Jodes in *alkalischer* Lösung der Umsatz nach der Reaktion (2) nur *gering* sein kann, so daß in $x_1' = x_2' + x_3'$ das x_2' gegenüber x_3' „*umsatzmäßig*" vernachlässigbar ist und die Beziehungen $C' = x_1' = x_3' = \varkappa_1 H B P$ resultieren. Im Einklang damit steht die Beobachtung von *G. Bredig* und seines Mitarbeiters, wonach in den aus KJ und H_2O_2 bereiteten Lösungen die Jodionkatalyse durch Zugabe von Alkali *verzögert* wird.

Auf der anderen Seite kann umgekehrt in *saurer* Lösung die Halogenhydrolyse (2) relativ derart rasch sein, daß sich im *ersten* Akt eines *Zweiakters* das Gleichgewicht der Reaktion (2) *und* die Stationaritätsbeziehung $x_1' = x_2' + x_3'$ *gleichzeitig* ausbilden. Wegen der großen Differenziertheit der Reaktionsgeschwindigkeiten im allgemeinen ist dieser Fall nicht sehr wahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist ein *Dreiakter*.

[14] *G. Bredig* und *J. H. Walton*, Z. Elektrochem. **9**, 114 (1903). — *J. H. Walton*, Z. physik. Chem. **47**, 185 (1904).

Im ersten umsatzlosen Akt stellt sich das Gleichgewicht der Halogenhydrolyse ein, und von da ab ist $x = \lambda_2 A/\varkappa_2 HB$, im zweiten umsatzlosen Akt bildet sich der stationäre Zustand aus. Im *dritten* oder *Umsatzakte* darf man — worauf gleich näher zurückzukommen sein wird — weder $x_2' = 0$ setzen, noch an $x_2' = \infty$ denken, sondern man *berechnet* den Wert von x_2' im Gleichgewichte nach $x_2' = x_1' - x_3'$ unter Benutzung von $x = \lambda_2 A/\varkappa_2 HB$ und erhält für die Geschwindigkeiten des Umsatzaktes:

$$\left.\begin{aligned} A' &= \frac{(\varkappa_1 \varkappa_2 H^2 B^2 - \lambda_2 \varkappa_3 A) P}{\varkappa_2 HB}, \\ C' &= \frac{\lambda_2 \varkappa_3 A P}{\varkappa_2 HB}. \end{aligned}\right\} \qquad (23)^*$$

Die Gleichungen sind Entartungen der *allgemeinen* Gl. (17) des *Zweiakters* für große Werte von $\varkappa_2$ und λ_2. Im Grenzzustande wird $A' = 0$ und für x bestehen dann *beide* Gleichungen in (21) zu Recht.

Es gilt ganz allgemein: Jeder Aktschluß bedeutet einen *Schritt* auf dem Wege zu dem endgültigen Abschluß des chemischen Geschehens.

Im Zweiakter der Gl. (17) des Ursystems ist die Reaktion (2) erst mit *Ende* des Umsatzaktes oder im GZ im Gleichgewichte. Im Dreiakter der Gl. (23) ist die Halogenhydrolyse (2) schon *vor* Eingang in den Umsatzakt im laufenden oder „*Fließgleichgewichte*". Für das Bromsystem wurde letzteres von *W. C. Bray*, für das Jodsystem später von *H. A. Liebhafsky*[15] angenommen. Dem entgegen verharrt *E. Abel* nach wie vor[16] auf dem Standpunkte, daß *nur* im Zustande der *reinen Katalyse* die Teilreaktion (2) im Gleichgewichte sein kann. Er sagt in seiner Arbeit aus dem Jahre 1949: „Der Argumentation von *Liebhafsky* (1934) vermag ich nicht zuzustimmen; die Zurückgreifung auf Gleichgewichte (Gleichgewichtskonstanten) in der chemischen Kinetik ist stets nur eine Annäherung, da ja die Geschwindigkeit *im* Gleichgewichte Null ist. Diese Annäherung verliert ihre Berechtigung, wenn eine Verzweigungsreaktion vorliegt, also eine Aufteilung der Geschwindigkeiten zwischen der fraglichen Reaktion und der einer langsamen, meßbar verlaufenden."

Die „Aufteilung" ist hier $x_1' = x_2' + x_3'$, die Geschwindigkeit der „fraglichen" Reaktion x_2' und die der „langsamen, meßbaren" x_3'.

Die Auffassung von *Abel*, die auf den ersten Blick durchaus plausibel erscheinen mag, ist ganz und gar irrig. Die fragliche Geschwindigkeit ist:

$$x_2' = \varkappa_2 HB\, x - \lambda_2 A,$$

und tatsächlich ist im Gleichgewicht und *nur* in diesem $x_2' = 0$. Wenn aber die Reaktion (2) ein „*Fließgleichgewicht*" ist, ist ihre Geschwindigkeit *nicht* Null, sondern eine *kleine Differenz* der *großen* Terme $\varkappa_2 HB\, x$ und $\lambda_2 A$. Dann darf man zwar diese Terme *einander gleichsetzen* und derart $x = \lambda_2 A/\varkappa_2 HB$ gewinnen, aber man darf ja nicht $x_2' = 0$ annehmen. Als kleine Differenz kann x_2' gleich der unbestimmten Form $\infty - \infty$ der Mathematik *jeden* Wert haben, der fallweise zu *errechnen* ist.

---

[15] *H. A. Liebhafsky*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2369 (1934).

[16] *E. Abel*, Z. physik. Chem. **136**. 161 (1928); Mh. Chem. **80**, 122 (1949).

Was die *Berechnung* der Geschwindigkeit eines Fließgleichgewichtes anlangt, kommen zwei Fälle in Betracht.

Liegt eine *einzige* Bruttoreaktion vor, die auf *einer* Reaktionsbahn über etwa *drei* Urreaktionen mit *zwei* Instabilen verläuft, so gilt für ihre Geschwindigkeit nach dem „Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten" (PGP) die Beziehung:

$$\xi' = x_1' = x_2' = x_3'.$$

Ist *eine* der Teilgeschwindigkeiten, etwa x_2', im Fließgleichgewichte, so berechnet sich aus ihm eine Beziehung für das *eine* der Instabilen. Wir setzen diese Beziehung unter *Ausschaltung* (Eliminierung) von x_2' in die Gleichung:

$$\xi' = x_1' = x_3'$$

und erhalten hieraus das *andere* Instabile und die Bruttogeschwindigkeit.

Sowie aber die Urreaktionen zu *einer* Bruttoreaktion auf *mehreren* Reaktionsbahnen oder zu *mehreren* Bruttoreaktionen führen, scheinen in den Gleichungen des PGP *algebraische Summen* auf, im gegebenen Falle nach (8) die Gleichungen:

$$\xi_1' = x_1' = x_2' + x_3'. \tag{24}$$

Ist die Teilreaktion (2) im *Fließgleichgewichte*, so folgt aus:

$$x_2' = \varkappa_2 H B x - \lambda_2 A \tag{25}$$

das Instabile zu:

$$x = \frac{\lambda_2 A}{\varkappa_2 H B}, \tag{26}$$

und der Wert von x_2' berechnet sich nach $x_2' = x_1' - x_3'$ zu:

$$A' = x_2' = \frac{(\varkappa_1 \varkappa_2 H^2 B^2 - \lambda_2 \varkappa_3 A) P}{\varkappa_2 H B}, \tag{27}$$

entsprechend (7) und (23).

Kapriziert man sich aber darauf, das x_2' *unbedingt* nach (25) zu berechnen, so bedarf es eines *genaueren* Wertes von x als (26). Ein solcher ist (20). Nach den Regeln des Rechnens mit kleinen Größen transformieren wir die Gl. (20) nach:

$$x = \frac{\lambda_2 A + \varkappa_1 H B P}{\varkappa_2 H B \left(1 + \frac{\varkappa_3 P}{\varkappa_2 H B}\right)} = \frac{\lambda_2 A + \varkappa_1 H B P}{\varkappa_2 H B} \left(1 - \frac{\varkappa_3 P}{\varkappa_2 H B}\right),$$

und erhalten unter Vernachlässigung des Gliedes höheren Kleinheitsgrades $\varkappa_1 \varkappa_3 H B P^2$ für das Instabile den *genaueren* Wert:

$$x = \frac{\lambda_2 \varkappa_2 H B A + \varkappa_1 \varkappa_2 H^2 B^2 P - \lambda_2 \varkappa_3 A P}{(\varkappa_2 H B)^2},$$

und hiernach für die Geschwindigkeit x_2' nach (25):

$$x_2' = \frac{(\varkappa_1 \varkappa_2 H^2 B^2 - \lambda_2 \varkappa_3 A) P}{\varkappa_2 H B} \tag{28}$$

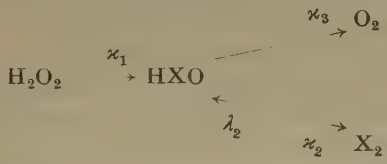
in Übereinstimmung mit (27). Diesen schleppenden Weg kann man durch *Eliminierung* der Geschwindigkeiten von Fließgleichgewichten immer *umgehen*.

In dem Ausdruck (28) kommen die Koeffizienten der raschen Fließreaktion nur als Quotient $\lambda_2/\varkappa_2$, also in Form der *Gleichgewichtskonstante* vor, von

den Geschwindigkeitskonstanten nur die der relativ *langsamen* Reaktionen (1) und (3). Damit ist gesagt, daß die Geschwindigkeit einer im *Gleichgewichte* verlaufenden *raschen* Reaktion gar nicht von dieser Reaktion *selbst*, sondern von den Geschwindigkeiten jener *langsamen* Reaktionen bestimmt wird, die das fließende Gleichgewicht zu *stören* suchen, ohne daß ihnen letzteres wegen der relativen Raschheit der Gleichgewichtsreaktion gelingt.

Die Festlegung der Geschwindigkeit einer im Gleichgewichte verlaufenden Reaktion ist eines der wichtigsten Ergebnisse der Mehrakttheorie der Simultanreaktionen, denn Fließgleichgewichte gehen immer nur aus Mehraktern hervor.

Zur Veranschaulichung kann man sich des von *Abel* benutzten Pfeilschemas:



bedienen. Die Reaktion (2) verläuft „*im Gleichgewichte*", in der Richtung des Pfeiles λ_2, wenn HXO Sammelstelle, in der Richtung des Pfeiles $\varkappa_2$, wenn HXO Verzweigungsstelle ist. Die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, wird aber nicht von λ_2 und $\varkappa_2$, sondern von $\varkappa_1$ und $\varkappa_3$ diktiert. Wenn die Reaktion (1) *rascher* geht als (3), ist HXO Verzweigungsstelle, umgekehrt Sammelstelle.

Obige Überlegungen und einfachen Rechnungen habe ich bereits vor 15 Jahren angestellt[17]. Ich kann nicht annehmen, daß *Abel* meine Abhandlungen nicht gekannt hat[18], sondern bloß, daß er sie *nicht beachtet* hat. Es ist schon so, daß es nicht genügt, *neue Erkenntnisse* ein- oder zweimal vorzubringen, man muß dies solange tun, bis sie schließlich *doch* Gehör und Würdigung gefunden haben.

3. Die Grenzfälle des Systems.

Die *Art des Ablaufes* eines Simultansystems wird stets von den *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen bestimmt. Die Geschwindigkeiten der letzteren sind wieder von den *Koeffizienten* und von den *Konzentrationen* der Reaktanten abhängig. Bei gegebener Temperatur und gegebenem Medium sind erstere von der *Natur* bestimmte Größen, hingegen ist die Wahl der Konzentrationen weitgehend dem *Experimentator* anheimgestellt. In vielen Fällen vermag dieser durch diese Wahl den Ablauf des Systems zu *lenken*, zuweilen derart vollkommen, daß in einem Akte nur eine *einzige* Bruttoreaktion statthat. Von den Reaktanten unseres Systems sind im üblichen Experimente die Stabilen X^- und X_2 nur wenig variationsfähig, hingegen läßt sich H^+ über viele Zehnerpotenzen ausweiten, so daß vor allem die *Azidität* zur *Reaktionslenkung* herangezogen werden kann.

[17] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **66**, 129 (1935); Z. Elektrochem. **42**, 228 (1936).
[18] Vgl. *E. Abel* und *J. Proisl*, Mh. Chem. **72**, 1 (1939).

Wie die Ausbildung der beiden *Endwerte* (21) des *Instabilen* bald in *einem* Zuge, bald in *zwei* Zügen erfolgen kann, so gilt das nämliche hinsichtlich der Ausbildung der *Stationaritätsbeziehung* $x_1' = x_2' + x_3'$. Wir nahmen bisher an, daß sie in *einem* Zuge erfolge und erhielten derart den *Zweiakter* des Ursystems mit den Zeitgesetzen (17) des Umsatzaktes, welch letzterer in dem GZ der reinen Katalyse mündet, und den *Dreiakter* mit den Zeitgesetzen (23) des Umsatzaktes, der gleichfalls in dem GZ seinen Abschluß findet.

Stellt sich hingegen die Beziehung $x_1' = x_2' + x_3'$ in *zwei Zügen* ein, so ergeben sich zwei weitere *Dreiakter des Ursystems*, die den schon erwähnten beiden *Zweiaktern des Bruttosystems* entsprechen.

Der *eine Dreiakter* ist dadurch gekennzeichnet, daß sich in seinem *ersten* umsatzlosen Akte vornächst $x_1' = x_2'$ ausbildet, indem x_3' gegenüber x_2' verschwindend klein ist und $x_3' = 0$ gesetzt werden kann. Für den folgenden *zweiten* Akt, der Umsatzakt ist, folgt aus $x_1' = x_2'$ für das Instabile:

$$x = \frac{\lambda_2 A + \varkappa_1 H B P}{\varkappa_2 H B}. \tag{29}$$

Als Bruttoreaktion verläuft in diesem Akte nach (1) = (1) + (2) die Halogenbildung *allein* nach dem Zeitgesetze:

$$A' = x_1' = x_2' = \varkappa_1 H B P, \tag{30}$$

und nach dieser *raschen* Reaktion *verschwindet* das Halogenion B. Wenn gegen *Ende* dieses Aktes das x_3' nicht mehr vernachlässigbar ist, ist über die Gl. (17) der GZ alsbald erreicht.

Der folgende *dritte* Akt ist gegenüber dem zweiten relativ *sehr langsam*, und weil das Halogenion im vorhergehenden Akte „quantitativ" abreagiert hat, ist B im dritten Akte ein *Instabiles*. Da wir in den Zeitgesetzen der Bruttoreaktionen *nur Stabile* führen dürfen, *eliminieren* wir nach (19) das B und erhalten für die Geschwindigkeit des dritten Aktes, in welchem bruttomäßig (III) allein verläuft:

$$C' = x_3' = P \sqrt{\frac{\varkappa_1 \lambda_2 \varkappa_3 A}{\varkappa_2}}. \tag{31}$$

Es liegt (im Jodsystem) H_2O_2-Katalyse durch *Jod* vor oder die „*Jodkatalyse*" des H_2O_2-Zerfalles. Die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion ist der *Wurzel* aus der Jodkonzentration proportional.

Um diesen Dreiakter herbeizuführen, müssen Azidität und Halogenid gehörig groß gewählt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit (30) des zweiten Aktes wurde schon 1867 von *A. V. Harcourt* und *W. Esson* gemessen und stand an der Wiege der chemischen Kinetik[19]. Der diesem

[19] *A. Skrabal*, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 61 (1950).

Reaktionsakte bei H_2O_2-Überschuß folgende, *sehr langsame* Vorgang der Jodkatalyse nach (31) wurde meines Wissens nach *noch nicht gemessen.*

Überzeugender als Gleichungen und erläuternde Worte wirkt ein *Zahlenbeispiel.* Wir wählen also als Koeffizienten:

$$\varkappa_1 = 1, \quad \varkappa_2 = 10^{12}, \quad \varkappa_3 = 10, \quad \lambda_2 = 10^{-1},$$

und als Anfangskonzentrationen:

$$a = 0, \quad h = 0{,}4, \quad b = 0{,}2, \quad p = 1.$$

Die folgende Tabelle 1 zeigt den Verlauf der Bruttoreaktion (I) der Halogenbildung der Geschwindigkeit A' nach Gl. (30) und die laufende Konzentration x des Instabilen nach (29).

Tabelle 1.

A	H	B	P	x	A'	C'
0	0,40	0,20	1,00	$1{,}00 \cdot 10^{-12}$	0,0800	$1{,}00 \cdot 10^{-11}$
0,05	0,30	0,10	0,95	$1{,}12 \cdot 10^{-12}$	0,0285	$1{,}06 \cdot 10^{-11}$
0,09	0,22	0,02	0,91	$2{,}95 \cdot 10^{-12}$	0,0040	$2{,}68 \cdot 10^{-11}$
0,10	0,20	0	0,90	$3{,}16 \cdot 10^{-8}$	0	$2{,}84 \cdot 10^{-7}$

Während dieses *ersten* Umsatzaktes ist $C' = x_3' = \varkappa_3 P x$ in der Tat verschwindend klein gegenüber der Geschwindigkeit der Halogenbildung $A' = x_1' = x_2'$. Die *letzte* Zeile entspricht dem *Ende* dieses Aktes der Halogenbildung und dem *Anfang* des folgenden Aktes der reinen Katalyse nach der Bruttoreaktion (III). Der *genaue* Wert von B ist *nicht Null*, sondern *berechnet* sich aus dem GZ zu $B = 1{,}58 \cdot 10^{-6}$, welcher besagt, daß von da ab das Halogenion ein *Instabiles* ist. Während dieses *zweiten* Umsatzaktes verläuft die Bruttoreaktion (III) *allein*, und zwar nach (31) mit der Geschwindigkeit $C' = 3{,}16 \cdot 10^{-7} P$, die in der Tat um viele Zehnerpotenzen kleiner ist als $A' \sim 10^{-2}$ des *vorhergehenden* Aktes. Im Zeitpunkte des Überganges der beiden Akte berechnet sich $C' = x_1' = x_3'$ und daher $x_2' = 0$. Im zweiten Umsatzakte sind die Konzentrationen $A = 0{,}1$, $H = 0{,}2$, $B = 1{,}58 \cdot 10^{-6}$ und $x = 3{,}16 \cdot 10^{-8}$ *konstant*. Ferner ist $x_1' = x_3'$ und die Geschwindigkeit der Teilreaktion (2) *tatsächlich* $x_2' = 0$, denn das Gleichgewicht der Reaktion (2) ist bei den konstanten Werten von A, H, B und x ein „*stehendes*". Die Reaktanten eines *stehenden* Gleichgewichtes sind von der Zeit unabhängig oder konstant, die eines *fließenden* mit der Zeit veränderlich. Im GZ ist stets $x_2' = 0$ und $x_1' = x_3'$.

Der *andere Dreiakter* ist dadurch gekennzeichnet, daß sich in seinem ersten, umsatzlosen Akte die Beziehung $x_3' = -x_2'$ ausbildet, indem x_1' verschwindend klein ist und also $x_1' = 0$ gesetzt werden kann. Mit Ende desselben ist:

$$x = \frac{\lambda_2 A}{\varkappa_2 H B + \varkappa_3 P}. \tag{32}$$

Im *zweiten* Akte, der ein Umsatzakt ist, verläuft nach (II) = (3) — (2) die Bruttoreaktion (II) der *Halogenabreaktion* für sich allein mit der Geschwindigkeit:

$$-A' = C' = -x_2' = x_3' = \frac{\lambda_2 \varkappa_3 A P}{\varkappa_2 H B + \varkappa_3 P}. \tag{33}$$

Bei geringer Azidität, kleinem B ($b = 0$) und relativ hohem Werte von $\varkappa_3 P$ kann diese Gleichung zu:

$$-A' = C' = \lambda_2 A \tag{34}$$

entarten, die es erlauben würde, λ_2 *für sich allein* zu messen.

Diese *sehr rasche*, im Experimente *schwer zu messende* Reaktion geht „quantitativ" unter Abreaktion des Halogens vor sich und endigt abermals im GZ. Im letzteren ist daher A ein *Instabiles*, und für die Reaktion des Grenzzustandes gilt:

$$C' = x_3' = \varkappa_1 H B P \tag{35}$$

als Vorgang des *dritten* Aktes.

Das ist die Gleichung der „*Jodionkatalyse*" (III) des H_2O_2-Zerfalles. *Jodkatalyse* bei stabilem Jod und *Jodionkatalyse* bei stabilem Jodion sind die Grenzfälle der *allgemeinen Jod-Jodionkatalyse* bei stabilem Jod *und* stabilem Jodion, deren Geschwindigkeitsgleichung:

$$C' = x_3' = \frac{\lambda_2 \varkappa_3 A P}{\varkappa_2 H B} \tag{36}$$

lautet. In den im Experimente beobachtbaren Zeitgesetzen der katalysierten Reaktionen sind die Katalysatoren *Stabile*, die mit ihrer Konzentration in die GF eingehen.

Man könnte auch an einen „Dreiakter" denken, in welchem sich im ersten Akte $x_1' = x_3'$ ausbildet und im folgenden *Meßakt* nach (III) = = (1) + (3) die nach:

$$C' = x_1' = x_3' = \varkappa_1 H B P \tag{37}$$

katalysierte Reaktion (III) *allein* als *Jodionkatalyse* verläuft. Diesem Vorgang der reinen Katalyse folgt aber *kein weiterer Akt* mehr, womit — wie weiter oben gezeigt wurde — ein „Zweiakter" des Ursystems mit A als *instabilem* Zwischenstoff vorgelegen wäre. Der Meßakt (37) ist für $a = 0$, *sehr kleinem* Wert von H und einem $x_2' \ll x_3'$ zu erwarten, entsprechend der Jodionkatalyse von *G. Bredig*.

Die Zeitgesetze (35) und (37) der Jodionkatalyse sind zwar von derselben Form, aber von ganz anderer Bedeutung, indem (35) am *Ende*, (37) zu *Anfang* des Reaktionsablaufes stattfindet.

Die „*reine Katalyse*" vermag daher nach einem der *drei Zeitgesetze*:

$$C' = \frac{\lambda_2 \varkappa_3 A P}{\varkappa_2 H B} = \varkappa_1 H B P = P \sqrt{\frac{\varkappa_1 \lambda_2 \varkappa_3 A}{\varkappa_2}}$$

zu erfolgen, die wegen der Grenzbeziehung (19) *identisch* sind. Weil aber in den Zeitgesetzen der Bruttoreaktionen als „Massenkatalysatoren" nur *Stabile* aufscheinen sollen, gilt die erste Gleichung für C' für die

Jod-Jodionkatalyse, die zweite für die Jodionkatalyse und die dritte für die Jodkatalyse des Wasserstoffperoxyds.

Damit wären alle *möglichen* Abarten des Ablaufes unseres Simultansystems erschöpft. Trotz der *Einfachheit* des letzteren ist die *Mannigfaltigkeit* des zeitlichen Ablaufes eine ganz *erhebliche*. Sie findet ihre Erklärung allein in der Mehrakttheorie.

Das *kinetische Problem* ist mit der Aufdeckung der Werte der vier Koeffizienten $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$, λ_2 der Urreaktionen *vollkommen gelöst*. Aus *allen* Zeitgesetzen geht hervor, daß $\varkappa_1$ stets und λ_2 nur dann zu ermitteln ist, wenn die Halogenhydrolyse (2) im Meßakte *nicht* im Fließgleichgewichte ist. Aus den *kinetischen* Messungen folgt für die beiden anderen Konstanten nur das *Verhältnis* $\varkappa_3 : \varkappa_2$, und zwar aus dem *Grenzzustande*, entweder aus dem Koeffizienten der *Halogen-Halogenionkatalyse* nach (36) oder der ersten Gleichung in (22) und den konstanten Werten von A, H und B und dem bekannten λ_2, oder aus dem Koeffizienten der *Halogenkatalyse* nach (31) aus dem konstanten A und den bekannten $\varkappa_1$ und λ_2.

Kennt man aber die *Gleichgewichtskonstante* der Halogenhydrolyse aus *statischen* Messungen, so folgt aus ihr und dem λ_2 das $\varkappa_2$ und aus letzterem und dem bekannten Verhältnis $\varkappa_3 : \varkappa_2$ auch das $\varkappa_3$, womit *alle vier* Koeffizienten vorliegen.

Die einfachste und *eleganteste* Lösung des Problems besteht darin, von den drei Bruttoreaktionen *jede für sich allein* zu messen. Die Zurückführung eines Systems auf die *einzelnen* Bruttoreaktionen ist stets erfolgverbürgend[20]. Die erste derartige, *planmäßige* Lösung des Problems verdankt man zweifellos *W. C. Bray* und seiner Schule. Die Messung der Reaktion (I) nach (30) ergab $\varkappa_1$. Für die isolierte Reaktion (II) gilt das Zeitgesetz (33), das für das Fließgleichgewicht der Halogenhydrolyse zu

$$-A' = C' = \frac{\lambda_2 \varkappa_3 A P}{\varkappa_2 H B}$$

entartet. Aus ihm und der Gleichgewichtskonstante $\lambda_2/\varkappa_2$ folgte das $\varkappa_3$. Endlich wurde die Reaktion (III) aus dem Grenzzustand erschlossen und die Beziehung (22) aus den bekannten Werten $\varkappa_1$, $\varkappa_3$ und $\lambda_2/\varkappa_2$ überprüft.

Die amerikanische Schule nimmt für das Brom- und das Chlorsystem die Halogenhydrolyse im *laufenden Gleichgewichte* an. Demhingegen geht *E. Abel* von der (irrigen) Voraussetzung aus, daß *nur* bei reiner H_2O_2-Katalyse die Halogenhydrolyse im Gleichgewichte sein kann und berechnet aus seinen Messungen *abseits* vom GZ für das Jodsystem $\lambda_2 = 0{,}25$ und unter Heranziehung der bekannten Gleichgewichtskonstante $\varkappa_2 = 8 \cdot 10^{11}$. Die amerikanische Schule hat vornächst ähnliche Werte von λ_2 gefunden, später aber hat *A. H. Liebhafsky* diesen Betrag nicht wiederfinden können und schließlich die Auffassung vertreten, daß die Jodhydrolyse in den Meßakten im Gleichgewichte ist, also nach unseren Gl. (23) das λ_2 *nicht* gemessen werden kann.

Es wären somit *neue, genauere Messungen* wünschenswert. Insbesondere wäre zu versuchen, die *alleinige* Bruttoreaktion (II) unter Bedingungen zu realisieren, unter welchen nach dem Zeitgesetze (33) das Glied $\varkappa_3 P$ des Nenners gegenüber $\varkappa_2 H B$ *ins Gewicht* fällt. *Dominiert* das Glied $\varkappa_3 P$, so würde das Zeitgesetz (34) resultieren, das die *direkte* Messung von λ_2 ermöglicht.

---

[20] *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 46, 52, 74, 114, 134.

4. Die Erscheinungsformen des Halogens.

Im Experimente kann das Halogen auch als Trihalogenion, die Unterhalogenigsäure auch als Anion auftreten. Mit der Vermehrung der Reaktanten nimmt die Zahl der Urreaktionen und Bruttoreaktionen zu, und die rechnerischen und experimentellen Schwierigkeiten wachsen nicht selten ins Maßlose. Das X_2 und X_3^- sind „*Erscheinungsformen*" des freien Halogens und HXO und XO^- solche der Unterhalogenigsäure. Diese Erscheinungsformen verwandeln sich ineinander mit einer Geschwindigkeit, die relativ groß gegenüber der Schnelligkeit ist, mit der wir die *Analyse* des reagierenden Systems durchzuführen vermögen. Für den Analytiker „Mensch" befinden sich diese Formen wohl immer im Fließgleichgewichte. Was der Analytiker allein zu messen vermag, sind alsdann die „analytischen Konzentrationen":

$$(X_2) = [X_2] + [X_3^-],$$

$$(HXO) = [HXO] + [XO^-] + 2\,[X_2O],$$

die sich als die *Summen* der Konzentrationen der Erscheinungsformen darbieten.

Die *Auswirkung* dieser Sachlage sei an der *Halogenhydrolyse* aus X_2 und X_3^- exemplifiziert. Wir haben alsdann das *Simultansystem* der *drei* Reaktionen:

$$X_2 + H_2O = H^+ + X^- + HXO, \quad (1)$$

$$X_3^- + H_2O = H^+ + 2\,X^- + HXO, \quad (2)$$

$$X_2 + X^- = X_3^-, \quad (3)$$

von denen wegen der Beziehung (1) = (2) + (3) nur *zwei* unabhängig sind, so daß der Ablauf des Systems als Einakter und Zweiakter erfolgen kann.

Nach allem, was wir wissen, ist die Reaktion (3) die relativ rascheste, so daß mit Ende des ersten Aktes das Gleichgewicht (3) eingestellt und in der Folge laufend ist. Im zweiten Akte können die *beiden* anderen Reaktionen oder *eine* von ihnen als zeit- oder geschwindigkeitsbestimmend verlaufen, das *Ergebnis* ist das *nämliche*.

Weil die Reaktion (2) höherer Ordnung als die Reaktion (1) ist, hat letztere nach dem „Prinzip der Einfachheit der Urreaktionen" die besseren Chancen, sie ist wahrscheinlich die sehr viel raschere. Wir wollen daher mit *E. Abel* annehmen, daß (1) *allein* die zeitbestimmende Reaktion des zweiten Aktes ist. Zwar ist letztere immer noch *trimolekular*, wir können aber davon ausgehen, daß vornächst $H^+ + X^- = HX$ mit dem „Instabilen" HX relativ rasch verläuft und in der zeitbestimmenden Reaktion HXO mit HX *bimolekular* reagiert. Eine einfache Rechnung lehrt, daß das Zeitgesetz *dieser Bruttoreaktion* von derselben Form ist wie das der *Direktreaktion* (1).

Im ersten Akt verläuft also (3) allein bis zum Gleichgewichte, und sind a_0, b_0 und e_0 die Anfangsmengen der drei Stoffe im *Mischzeitpunkt* und u des Umsatzvariable von (3), so ist mit Ende des ersten, unmeßbar raschen Aktes:

$$(e_0 + u) = K\,(a_0 - u)\,(b_0 - u),$$

wo K die bekannte Gleichgewichtskonstante der Reaktion (3) ist. Das u folgt nach einer quadratischen Gleichung, und die *Endmengen* a, b, e der drei Reaktanten des ersten Aktes:

$$a = a_0 - u, \quad b = b_0 - u, \quad e = e_0 + u$$

sind zugleich die *Anfangsmengen* des zweiten Aktes oder *Meßaktes*.

Für seine laufenden Konzentrationen gilt alsdann, wenn x und y die Umsatzvariablen von (1) und (2) sind:

$$\left.\begin{aligned} [X_2] &= a - x = a + y - z,\\ [X_3^-] &= e - y = e + x - z,\\ [X^-] &= b + x + 2\,y = b + y + z,\\ [HXO] &= d + x + y = d + z,\\ [H^+] &= h + x + y = h + z, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wo die Variable $z = x + y$ dem *Gesamtumsatz* der Reaktionen (1) und (2) entspricht. Ihn allein messen wir im Experimente, denn die analytische Konzentration des Halogens ist $(X_2) = a + e - z$.

Während des Meßaktes ist (3) im Fließgleichgewichte oder

$$(e + x - z) = K\,(a + y - z)\,(b + y + z),$$

welche Gleichung sich wegen $e = K\,a\,b$ vereinfacht zu:

$$(x - z) = K\,[y^2 + (a + b)\,y - z^2 + (a - b)\,z]. \tag{5}$$

Je nachdem, ob wir y oder x aus $z = x + y$ eliminieren, erhalten wir aus (5) die Wurzeln quadratischer Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{1}{2K}\{[K\,(a + b) + 1 + 2\,K\,z] \pm \sqrt{R}\},\\ y &= \frac{1}{2K}\{-[K\,(a + b) + 1] \mp \sqrt{R}\},\\ R &= [K\,(a + b) + 1]^2 - 4\,K^2[(a - b) - z]\,z; \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

und x und y als Funktionen des Gesamtumsatzes z.

Nach der zeitbestimmenden Reaktion (1) ist alsdann:

$$\frac{dz}{dt} = k\,(a + y - z) - l\,(h + z)\,(b + z + y)\,(d + z), \tag{7}$$

wo k und l die Koeffizienten der Reaktion (1) und für y der Wert der

zweiten Gleichung in (6) einzusetzen ist. Das Zeitgesetz (7) ist also von der Form $z' = f(z)$, womit unsere Aufgabe gelöst ist.

Das Rechenergebnis ist demnach reichlich kompliziert. *E. Abel* vereinfacht sich die Aufgabe, indem er — und analog in ähnlichen Fällen[21] — setzt:

$$\frac{-d(X_2)}{dt} = k\,[X_2] - l\,[H^+]\,[X^-]\,[HXO].$$

Diese Gleichung ist zwar formal mit unserer Gl. (7) identisch, doch ist mit ihr im Experimente nichts anzufangen, denn ihre Reaktanten sind miteinander *verknüpft*. Die Gleichung von *Abel* ist von der Form $z' = f(z, y)$, und im Experimente wird nur z *allein* ermittelt. Die Gleichung von *Abel* läßt sich grundsätzlich *nicht* integrieren.

Zur *Vereinfachung* des Problems wird man im *Experimente* nach Möglichkeit die Versuchsbedingungen derart wählen, daß das Halogen im wesentlichen entweder nur als X_2 oder nur als X_3^- vorgelegen ist, so daß im Meßakt nur *eine* Reaktion statthat. Im ersteren Falle ist $z = x$ und

$$x' = k\,(a - x) - l\,(h + x)\,(b + x)\,(d + x), \tag{8}$$

im zweiten Falle $z = y$ und X_2 ein „Instabiles", das sich aus dem Gleichgewichte (3) berechnet. Es resultiert die Gleichung der „Bruttoreaktion" mit einer RD und einem GF:

$$\frac{dy}{dt} = k\,(e - y) - \frac{K\,l\,(h + y)\,(b + 2\,y)^2\,(d + y)}{K\,(b + 2\,y)}. \tag{9}$$

Was die Erscheinungsformen von HXO anlangt, so ist zu sagen, daß von den zur Berechnung erforderlichen Dissoziationskonstanten der Säuren HXO nur die der Unterchlorigsäure sichergestellt ist[22].

5. Das erweiterte System.

Nach diesem Exkurs kehren wir zu unserem *anfänglichen* Simultansystem zurück. In ihm ist HXO nur bei *Überschuß* an H_2O_2 ein Instabiles, ansonst ein *Stabiles*. Alle drei Reaktionen des Ursystems sind alsdann der messenden Beobachtung zugänglich, auch die irreversible Reaktion (3):

$$H_2O_2 + HXO = H^+ + X^- + H_2O + O_2$$

kann — wenigstens zu Beginn — *für sich allein* untersucht werden. Diesbezügliche Messungen haben *H. A. Liebhafsky* mit HJO und *B. Makower*[23] mit HClO angestellt und zu ihrer Überraschung gefunden, daß diese isolierte Reaktion *langsamer* verläuft als nach dem $\varkappa_3$ des Simultansystems zu erwarten war.

[21] *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 135. 1941. In der Gl. (20) auf dieser Seite ist ein Druckfehler, indem für die Koeffizienten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ (Kappa) irrtümlich x_1 und x_2 gesetzt wurde.

[22] *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **48**, 314, 448 (1942); Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1570 (1942).

[23] Nach *W. C. Bray*, Chem. Reviews **10**, 161 (1932).

Zur Erklärung dieses Sachverhaltes kann man einmal die Möglichkeit in Erwägung ziehen, daß die Sauerstoffentwicklung nicht nur nach (3) des bisherigen Ursystems, sondern auch zum Teile *direkt* nach (II) des Bruttosystems verläuft. Sehr viel wahrscheinlicher und berechtigter ist aber die Annahme, daß *nicht* das faßbare HXO, sondern eine primär sich bildende, rasch reagierende, *instabile* Form des letzteren das wirksame Zwischenprodukt im Reaktionsgetriebe ist. Ohne die Annahme präparativ unfaßbarer Zwischenstoffe findet man bei der Deutung des Erfahrungsmaterials kein Auskommen[24]. Das wirksame ist alsdann nicht das fertige HXO, sondern die „*unfertige*" Unterhalogenigsäure — sie soll in der Folge durch Z symbolisiert werden —, die sich erst sekundär zu der präparativ faßbaren Form bestimmter chemischer Struktur umlagert.

An Stelle des eingangs behandelten *einfachen* Schemas erhalten wir dann das *erweiterte System* der Urreaktionen:

$$\left.\begin{aligned} H^+ + X^- + H_2O_2 &= Z + H_2O, && (1)\\ H^+ + X^- + Z &= X_2 + H_2O, && (2)\\ H_2O_2 + Z &= H^+ + X^- + H_2O + O_2, && (3)\\ Z &= HXO, && (4) \end{aligned}\right\}$$

das zu den *sechs* Bruttoreaktionen führt:

$$\left.\begin{aligned} 2\,H^+ + 2\,X^- + H_2O_2 &= X_2 + 2\,H_2O, && (I)\\ X_2 + H_2O_2 &= 2\,H^+ + 2\,X^- + O_2, && (II)\\ 2\,H_2O_2 &= 2\,H_2O + O_2, && (III)\\ X_2 + H_2O &= H^+ + X^- + HXO, && (IV)\\ H^+ + X^- + H_2O_2 &= HXO + H_2O, && (V)\\ HXO + H_2O_2 &= H^+ + X^- + H_2O + O_2, && (VI) \end{aligned}\right\}$$

entsprechend den Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} (I) &= (1) + (2), & (IV) &= (4) - (2),\\ (II) &= (3) - (2), & (V) &= (1) + (4),\\ (III) &= (1) + (3), & (VI) &= (3) - (4). \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Die vier Urreaktionen sind voneinander unabhängig, nicht aber die sechs Bruttoreaktionen, denn zwischen den letzteren bestehen die Relationen:

$$\left.\begin{aligned} (I) + (II) &= (III), & (I) + (IV) &= (V),\\ (V) + (VI) &= (III), & (IV) + (VI) &= (II), \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

[24] Vgl. u. a. *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **21**, 361 (1900). — *R. Kuhn* und *F. Ebel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 919 (1925).

von welchen jedoch nur *drei* unabhängig sind, denn setzen wir etwa in die erste der Gleichungen in (2) den Wert von (I) aus der dritten Gleichung und den Wert von (III) aus der zweiten, so erhalten wir die vierte Gleichung. Die Zahl der unabhängigen Bruttoreaktionen ist daher $6 - 3 = 3$.

Von den 20 Dreierkombinationen der (diesmal arabisch bezifferten) Bruttoreaktionen sind die vier geklammerten verboten, denn ihre Reaktionen sind voneinander nicht unabhängig, sondern nach (2) verknüpft. Alle anderen 16 Kombinationen sind erlaubt und gleichberechtigt:

(123)	124	125	126	134
135	136	(145)	146	156
234	235	236	245	(246)
256	345	346	(356)	456

Wir wählen willkürlich als unabhängige Bruttoreaktionen (I), (II) und (IV) mit den Umsatzvariablen u_1, u_2, u_4. Zwischen den letzteren, den vier Variablen der Urreaktionen und den Stabilen gilt:

$$\left.\begin{aligned}
[X_2] &= A = a + x_2 = a + u_1 - u_2 - u_4, \\
[X^-] &= B = b - x_1 - x_2 + x_3 = b - 2u_1 + 2u_2 + u_4, \\
[H^+] &= H = h - x_1 - x_2 + x_3 = h - 2u_1 + 2u_2 + u_4, \\
[H_2O_2] &= P = p - x_1 - x_3 = p - u_1 - u_2, \\
[O_2] &= C = c + x_3 = c + u_2, \\
[HXO] &= D = d + x_4 = d + u_4.
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Durch Gegenüberstellung folgt:

$$u_1 = x_1, \quad u_2 = x_3, \quad u_4 = x_4, \quad (4)$$

und für das Instabile Z der Konzentration z im stationären Zustande $z = x_1 - x_2 - x_3 - x_4$ als eine kleine Differenz. Nach dem *PGP* ist somit:

$$x_1' = x_2' + x_3' + x_4'. \quad (5)$$

Bezeichnen wir die Koeffizienten der Urreaktionen im Hinwege mit k, im Rückwege mit l, so berechnet sich hieraus für das Instabile:

$$z = \frac{k_1 H B P + l_2 A + l_3 H B C + l_4 D}{l_1 + k_2 H B + k_3 P + k_4}, \quad (6)$$

oder im totalen Gleichgewichte:

$$z = \frac{k_1 H B P}{l_1} = \frac{l_2 A}{k_2 H B} = \frac{l_3 H B C}{k_3 P} = \frac{l_4 D}{k_4}. \quad (7)$$

Im Rechenergebnis wollen wir wieder statt der Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen die Konzentrationen der als unabhängig gewählten Stoffe A, C, D setzen und erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \psi A' &= \psi x_2' = \Delta_1 - \Delta_2 - \Delta_4, \\ \psi C' &= \psi x_3' = \Delta_2 + H B \Delta_3 + \Delta_6, \\ \psi D' &= \psi x_4' = \Delta_4 + \Delta_5 - \Delta_6, \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

wo ψ der Nenner in (6) ist, und:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1 &= k_1 k_2 H^2 B^2 P - l_1 l_2 A, & \Delta_4 &= l_2 k_4 A - k_2 l_4 H B D, \\ \Delta_2 &= l_2 k_3 A P - k_2 l_3 H^2 B^2 C, & \Delta_5 &= k_1 k_4 H B P - l_1 l_4 D, \\ \Delta_3 &= k_1 k_3 P^2 - l_1 l_3 C, & \Delta_6 &= k_3 l_4 P D - l_3 k_4 H B C \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Die RD der einzelnen Gleichungen in (8) entsprechen den erlaubten Gruppen 124, 236 und 456, das

$$\psi x_1' = \psi (x_2' + x_3' + x_4') = \Delta_1 + H B \Delta_3 + \Delta_5$$

der erlaubten Gruppe 135. Wenn die drei RD *einer* der erlaubten Gruppen Null sind, so sind es *alle anderen* und es herrscht totales Gleichgewicht.

Für $x_4' = 0$ gehen alle unsere Gleichungen in die des einfachen Systems über, wie es ja sein muß. Die k und l des erweiterten Systems entsprechen den $\varkappa$ und λ des einfachen.

Wir gehen gleich zu den *irreversiblen* Systemen mit H_2O_2-Überschuß über. In dem Ursystem sind allein (2) und (4), in dem Bruttosystem nur (IV) reversibel, indem l_1 und l_3 Null gesetzt werden können. Die Gl. (6) für das Instabile entartet zu:

$$z = \frac{l_2 A + l_4 D + k_1 H B P}{k_2 H B + k_4 + k_3 P}, \quad (10)$$

so daß im Grenzzustande wird:

$$z = \frac{l_2 A}{k_2 H B} = \frac{l_4 D}{k_4} = \frac{k_1 H B}{k_3}, \quad (11)$$

wo die beiden ersten Gleichungen den Gleichgewichten (2) und (4), die dritte dem GZ der irreversiblen Reaktionen (1) und (3) entsprechen.

Bezeichnen wir den Nenner in (10) mit φ, so gilt für die zeitliche Veränderlichkeit der unabhängigen Stoffe:

$$\left.\begin{aligned} \varphi A' &= (k_1 k_2 H^2 B^2 - l_2 k_3 A) P + (k_2 l_4 H B D - l_2 k_4 A), \\ \varphi C' &= (k_1 k_3 H B P + l_2 k_3 A + k_3 l_4 D) P, \\ \varphi D' &= (l_2 k_4 A - k_2 l_4 H B D) + (k_1 k_4 H B - k_3 l_4 D) P. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Im GZ sind A' und D' Null und C' allein positiv. Alsdann sind die GD bzw. RD:

$$\left.\begin{aligned}(\Delta)_1 &= k_1 k_2 H^2 B^2 - l_2 k_3 A,\\ \Delta_4 &= l_2 k_4 A - k_2 l_4 H B D,\\ (\Delta)_2 &= k_1 k_4 H B - k_3 l_4 D\end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

ebenfalls Null und im GZ:

$$\frac{A}{H^2 B^2} = \frac{k_1 k_2}{l_2 k_3},\quad \frac{A}{H B D} = \frac{k_2 l_4}{l_2 k_4},\quad \frac{D}{H B} = \frac{k_1 k_4}{k_3 l_4}, \qquad (14)$$

von welchen drei Beziehungen entsprechend (11) aber nur *zwei* unabhängig sind. Wieder besteht im GZ reine Katalyse. Während wir im einfachen System *eine* GD hatten, haben wir im erweiterten deren *zwei* unabhängige.

Der Grenzzustand läßt sich aus den Bruttoreaktionsgleichungen herauslesen. Bezeichnen Striche über den Koeffizienten die (scheinbaren) Koeffizienten der Bruttoreaktionen, so folgt im Zusammenhalt mit (14)

$$\text{aus (I) und (II):}\quad \frac{A}{H^2 B^2} = \frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_2} = \frac{k_1 k_2}{k_3 l_2},$$

$$\text{aus (V) und (VI):}\quad \frac{D}{H B} = \frac{\bar{k}_6}{\bar{k}_5} = \frac{k_1 k_4}{k_3 l_4},$$

$$\text{und für das Gleichgewicht (IV):}\quad \frac{A}{H B D} = \frac{\bar{l}_4}{\bar{k}_4} = \frac{k_2 l_4}{l_2 k_4}.$$

Die Gl. (12) sind die des Zweiakters des Ursystems, die Herleitung des zeitlichen Verlaufes der Drei- und Vierakter erfolgt auf die nämliche Weise wie im einfachen Ursystem und kann daher umgangen werden.

Vergleichen wir nunmehr das *einfache* und das *erweiterte* Ursystem hinsichtlich der *Rechenergebnisse*, so ist folgendes zu sagen. Sowie im Meßakte die Teilreaktion (4) des erweiterten Systems im Fließgleichgewichte ist, wird $\varphi = k_4$ und die GF der Bruttoreaktionen sind *konstant*. Die Bruttoreaktionen sind „*Pseudodirektreaktionen*", die sich im kinetischen Experimente so verhalten, als wären sie Direktreaktionen.

Für die *Halogenhydrolyse* und $P = 0$ ($p = 0$) folgt nach (12) die Geschwindigkeit der Pseudodirektreaktion:

$$-A' = D' = \frac{l_2 k_4 A - k_2 l_4 H B D}{k_4}.$$

Nach dem einfachen System ist sie eine *wirkliche* Direktreaktion der Geschwindigkeit:

$$-A' = D' = \lambda_2 A - \varkappa_2 H B D,$$

woraus durch Gegenüberstellung folgt $\lambda_2 = l_2 =$ konstant und $\varkappa_2 = k_2 l_4 / k_4 =$ konstant. In beiden Fällen kann man bei bekanntem $\lambda_2 = l_2$ und aus der *Gleichgewichtskonstanten* der Halogenhydrolyse auf die Koeffizienten der Gegenwirkung schließen.

Im *allgemeinen* lautet aber für $P = 0$ nach (12) die Geschwindigkeit der Halogenhydrolyse:

$$-A' = D = \frac{l_2 k_4 A - k_2 l_4 H B D}{k_4 + k_2 H B},$$

und nunmehr besteht zwischen den Koeffizienten in beiden Systemen *kein* konstanter Zusammenhang mehr. Da der Wert eines Bruches kleiner wird, wenn man seinen Nenner größer macht, wird im *allgemeinen* die Halogenhydrolysegeschwindigkeit im *erweiterten* System *langsamer* sein als im *einfachen*.

Die amerikanischen Forscher haben auch die Geschwindigkeit der raschen irreversiblen Reaktion (3):

$$HXO + H_2O_2 = H^+ + X^- + H_2O + O_2$$

für sich gemessen. Sie lautet für das erweiterte System und $\varphi = k_4$:

$$C' = \frac{k_3 l_4 D P}{k_4},$$

und für das einfache:

$$C' = \varkappa_3 D P$$

oder $\varkappa_3 = k_3 l_4 / k_4 =$ konstant. Dieser Zusammenhang gilt wieder *nur* in dem Spezialfall der Pseudodirektreaktion des erweiterten Systems, im allgemeinen geht er verloren, denn nach (12) ist für relativ kleine Werte von H, B und A, also für den *Beginn* obiger Reaktion:

$$C' = \frac{k_3 l_4 D P}{k_4 + k_3 P + k_2 H B},$$

welche Geschwindigkeit *kleiner* sein muß als $C' = \varkappa_3 D P$, was die amerikanischen Chemiker im Experiment *beobachtet* haben.

Das *erweiterte* System wird somit den experimentellen Erfahrungen *besser* gerecht als das *einfache*. Wie in manch anderen Fällen ist man auch hier zur Annahme verhalten, daß die *primär* sich bildenden Instabilen *unfertige* oder derart *unbeständige* Gebilde sind, daß sie sich *nicht fassen lassen* und daher in den Handbüchern der *präparativen* Chemie nicht zu finden sind.

6. Das System Jodat—Wasserstoffsuperoxyd.

In allerletzter Zeit hat *E. Abel* im Jodfalle das System der Urreaktionen durch Einführung *neuer Instabiler* weiter ausgebaut. Sie leiten sich, wie

$$HO_2^-,\ O_2^{2-},\ OH^-,\ O^{2-},\ OH,\ HO_2,\ O_2^-,$$

als Ionen und Radikale vom H_2O_2 und H_2O her, teils vom HJO und J_2 wie J^+ und J.

An das Kation J^+ der Unterjodigsäure[25] als wirksame Form der letzteren habe ich bereits vor einem Menschenalter gedacht[26]. Vor ganz kurzem haben *D. H. Derbyshire* und *W. A. Waters*[27] eine Reihe schöner Experimente angestellt, aus denen mit erheblicher Wahrscheinlichkeit hervorgeht, daß das sich nach $HBrO + H^+ = Br^+ + H_2O$ aus Unterbromigsäure bildende Kation Br^+ *rascher* reagiert als HBrO selbst und daher als die wirksame Form der letzteren angesehen werden kann.

Unser *erweitertes System* kann dann auf die *Form* gebracht werden:

$$2\,H^+ + X^- + H_2O_2 = X^+ + 2\,H_2O, \tag{1}$$

$$X^+ + X^- = X_2, \tag{2}$$

$$X^+ + H_2O_2 = 2\,H^+ + X^- + O_2, \tag{3}$$

$$X^+ + H_2O = HXO + H^+, \tag{4}$$

das als Ursystem zu *denselben* sechs Bruttoreaktionen führt, die Beziehungen (1) des vorhergehenden Abschnittes gelten auch hier. Da aus den Gleichungen der Bruttoreaktionen *allein* die RD und GD hervorgehen, sind die Zeitgesetze *dieselben* wie in (12) und (13), nur das φ und damit die GF sind ein wenig anders.

Im übrigen aber krankt das System von *Abel* an der Hypertrophie der Instabilen und Teilreaktionen, und wenn es dessen unbeschadet unter bestimmten Bedingungen zu Ergebnissen führt, die mit der Erfahrung im Einklang stehen, so liegt dies daran, daß die kinetischen Meßergebnisse an Bruttoreaktionen im allgemeinen *mehrdeutig*, grundsätzlich sogar unendlich vieldeutig sind.

In Ansehung dieses Sachverhaltes ist die chemische Kinetik vor die Aufgabe gestellt, nach dem Schema zu suchen, das bei einem *Minimum* an (wahrscheinlichen) Zwischenreaktionen und Instabilen die im Experimente festgestellten Zeitgesetze der Bruttoreaktionen ergibt.

Die Erweiterung des Erfahrungskreises, die Einführung *neuer Stabiler* und Bruttoreaktionen in das Reaktionsspiel kann allerdings zur Notwendigkeit der Erweiterung und des Ausbaues des einfachsten Schemas führen. Von einem solchen erweiterten Erfahrungskreis ist auch *Abel* ausgegangen, doch muß ich es ihm überlassen, die unbedingte Notwendigkeit seines ausgebauten Schemas nachzuweisen.

Zu dem erweiterten Erfahrungskreise gehört auch die Miteinbeziehung des *Jodations* in das Reaktionsgetriebe zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion. Es kann unter anderem zu folgenden Bruttoreaktionen führen:

$$2\,H^+ + 2\,JO_3^- + 5\,H_2O_2 = J_2 + 6\,H_2O + 5\,O_2,$$

$$J_2 + 5\,H_2O_2 = 2\,H^+ + 2\,JO_3^- + 4\,H_2O,$$

von welchen *Abel* die große Verschiedenheit ihrer Ablaufgeschwindigkeiten erwähnt, ein Sachverhalt, der allein schon zur Anwendung der Mehraktheorie nötigt.

---

[25] Vgl. u. a. *P. Walden*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1891 (1942).
[26] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **28**, 319 (1907).
[27] *D. H. Derbyshire* und *W. A. Waters*, Nature (London) **164**, 446 (1949).

Die Zeitgesetze der Bruttoreaktionen sind aber so wenig bekannt und sichergestellt, daß es als eine müßige Arbeit erscheint, sich über die Instabilen und Zwischenreaktionen den Kopf zu zerbrechen.

Anders steht es bei H_2O_2-Überschuß um *Gleichgewicht* und *Grenzzustand*, die sich aus den Gleichungen der *Bruttoreaktionen allein* ergeben. Von letzteren kommen folgende in Betracht:

$$2\,H^+ + 2\,J^- + H_2O_2 \rightarrow J_2 + 2\,H_2O, \qquad (I)$$

$$J_2 + H_2O_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,J^- + O_2, \qquad (II)$$

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2, \qquad (III)$$

$$J^- + 3\,H_2O_2 \rightarrow JO_3^- + 3\,H_2O, \qquad (IV)$$

$$JO_3^- + 3\,H_2O_2 \rightarrow J^- + 3\,H_2O + 3\,O_2, \qquad (V)$$

$$J_2 + 5\,H_2O_2 \rightarrow 2\,JO_3^- + 2\,H^+ + 4\,H_2O, \qquad (VI)$$

$$2\,JO_3^- + 2\,H^+ + 5\,H_2O_2 \rightarrow J_2 + 6\,H_2O + 5\,O_2, \qquad (VII)$$

$$2\,J_2 + H_2O + H_2O_2 \rightarrow JO_3^- + 4\,H^+ + 3\,J^-, \qquad (VIII)$$

$$JO_3^- + 4\,H^+ + 3\,J^- + H_2O_2 \rightarrow 2\,J_2 + 3\,H_2O + O_2, \qquad (IX)$$

$$JO_3^- + 5\,J^- + 6\,H^+ \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O. \qquad (X)$$

Wie vorhin läßt sich zeigen, daß von diesen zehn Reaktionen nur *drei* unabhängig sind. Als solche wählen wir die *erlaubte* Kombination I, II, X. Bis auf (X) oder die *Dushman*sche Reaktion sind alle anderen *irreversibel*.

Die Bruttoreaktion, die induziert bzw. katalysiert verläuft, ist die Reaktion (III). Sie kann auf folgenden Wegen zustande kommen:

$$(I) + (II) = (III), \qquad (VI) + (VII) = 5\,(III),$$

$$(IV) + (V) = 3\,(III), \qquad (VIII) + (IX) = (III).$$

Mit Ablauf des Systems müssen von den als unabhängig gewählten Reaktionen (I) und (II) den Grenzzustand und (X) das chemische Gleichgewicht ergeben. Bezeichnen wir die (scheinbaren) Koeffizienten der Bruttoreaktionen mit k bzw. l, mit S das Jodation, die übrigen Stabilen wie bisher, so folgen für den Endzustand die *zwei unabhängigen* Beziehungen:

$$\frac{A}{H^2 B^2} = \frac{k_1}{k_2}, \quad \frac{A^3}{H^6 B^5 S} = \frac{k_{10}}{l_{10}},$$

und hieraus als eine *abhängige*:

$$\frac{S}{B} = \frac{k_1^3 l_{10}}{k_2^3 k_{10}},$$

die besagt, daß im Grenzzustande Jodat und Jodid einander *proportional* sein müssen.

Für die weiteren abhängigen Beziehungen als Funktion der beiden unabhängigen ergeben sich aus den Gleichungen der Bruttoreaktionen die Grenzzustände („steady state functions"):

$$\left.\begin{aligned} \frac{S}{B} &= \frac{k_4}{k_5} = \frac{k_1^3 l_{10}}{k_2^3 k_{10}}, \\ \frac{A}{H^2 S^2} &= \frac{k_7}{k_6} = \frac{k_2^5 k_{10}^2}{k_1^5 l_{10}^2}, \\ \frac{A^2}{H^4 B^3 S} &= \frac{k_9}{k_8} = \frac{k_2 k_{10}}{k_1 l_{10}}. \end{aligned}\right\}$$

Wegen der fallweise sehr *verschieden raschen* Bruttoreaktionen kann der Grenzzustand sich sowohl in einem Zuge als auch in mehreren Zügen ausbilden.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß die Art des Ablaufes des Systems auch sehr wesentlich von der Temperatur abhängig ist, denn nach der „Parameterregel" steigt die Geschwindigkeit der langsamen Reaktionen mit der Erhöhung der Temperatur in der Regel relativ stärker an als die der raschen. Neben der Temperatur variieren die relativen Geschwindigkeiten auch sehr gewaltig mit den relativen Werten der Konzentrationen, bei der reversiblen Reaktion (X) auch nach der Richtung. So verläuft letztere Reaktion bei hohen Werten von H und B unmeßbar rasch und vollkommen in der k-Richtung, bei sehr kleinem H und großem B aber außerordentlich langsam und vollkommen in der l-Richtung[28]. In Ansehung der relativen Raschheit einzelner Reaktionen ist der Ablauf des Systems auch von der Art und Geschwindigkeit abhängig, mit der der *Mischvorgang* vorgenommen wird. Mit Hilfe des letzteren läßt sich zuweilen der Ablauf eines Systems derart glatt und vollkommen lenken, daß die gelenkten Reaktionen in der *quantitativen* Analyse Anwendung finden können[29].

Was die *Instabilen* anlangt, so können letztere ebensowohl den H_2O_2-Reaktionen als auch der *Dushman*schen Reaktion entstammen oder aus beiden Quellen fließen. Am besten ist noch der Chemismus (Mechanismus) der *Dushman*schen Reaktion erforscht, doch nur abseits vom Gleichgewichte, vom Gleichgewichtsvorgang weiß man noch wenig. Dem *planmäßigen* Studium des Systems soll aber nach Möglichkeit das der *isolierten* Bruttoreaktionen vorausgehen. Zu allen Schwierigkeiten gesellt sich noch das J_3^- als weitere Erscheinungsform des Jods. Für das *System der Urreaktionen* scheint mir daher die Zeit *noch nicht gekommen* zu sein.

Das *Bruttosystem* ist auch noch in anderer Hinsicht bemerkenswert. *W. C. Bray*[30] hat beobachtet, daß sein Ablauf unter Umständen auch *periodisch* nach der Art gedämpfter Schwingungen erfolgen kann. Wenn auch diese Periodizität an Staubteilchen, Übersättigungserscheinungen oder

[28] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **32**, 815 (1911).
[29] *A. Skrabal*, Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 77 (1947).
[30] *W. C. Bray*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1262 (1921).

andere Ursachen[31] gebunden sein mag, so ändert dies *nichts* an dem Phänomen als *Tatbestand*. Die Gesetze der Simultankinetik sind zwar aus dem Studium der Homogenkinetik hervorgegangen, doch regeln sie auch den Verlauf in mikro- und makroheterogenen Systemen und die Mitwirkung rein physikalischer Vorgänge im Zuge des chemischen Geschehens.

Unser ursprüngliches System der Bruttoreaktionen I, II, III ist ein *Torso* des erweiterten Systems der 10 Bruttoreaktionen, welcher Torso aber unter Umständen auch *für sich allein* ein *Ganzes* zu bilden vermag. Das gilt auch von manchen anderen Simultansystemen, darunter sind solche von großtechnischer Bedeutung.

Damit glaube ich die Denkökonomie und Fruchtbarkeit meiner Methode der Behandlung und Berechnung von Simultansystemen an zwei viel untersuchten und strittigen Fällen dargetan zu haben. Die Methode ist neu und wie alles Neue fremdartig. Sie beinhaltet auch neue Begriffe und eine eigene Terminologie, und gegen ihre Annahme sträubt sich das allgemeine Trägheitsprinzip oder Beharrungsvermögen, welches Prinzip für die Methodik ebenso gilt wie im Reiche der Physik. Ich gebe gerne zu, daß die Aneignung der neuen Lehre Mühe bereitet. Hat man sich aber mit ihr einmal vertraut gemacht, so macht sich diese Mühe an dem Erfolge, an der erzielten Logik, Klarheit, Durchsichtigkeit und Präzision reichlich bezahlt.

[31] *F. O. Rice* und *O. M. Reiff*, J. physic. Chem. **31**, 1352 (1927).

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.

IX. Mitteilung: Über Phenol-Schwefelverbindungen.

Von

E. Ziegler und **G. Zigeuner.**

Mikroelementaranalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 26. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Nov. 1950.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen haben *E. Ziegler*, *G. Zigeuner* und Mitarbeiter über die leicht verlaufende Spaltung gewisser Phenolderivate durch Diazoniumverbindungen berichtet. Eine Eliminierung der Substituenten gelingt jedoch nur dann, wenn die durch Kerneffekte bedingte Lockerung der C—C-Bindung durch solche der Seitenkette unterstützt wird. Dies ist scheinbar der Fall bei Phenolalkoholen[1], Dioxydiphenylmethanen[2], Oxybenzylaminen und ihren N-Acetylderivaten[3], Dioxydibenzylaminen[3], Trioxytribenzylaminen[3], Oxybenzhydrolen[4] usw. Aber auch 2,2′-Dioxy-dinaphthylsulfid[5] reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid unter Sprengung des Moleküls. Im folgenden wird die Stabilität von Phenol-Schwefelverbindungen eingehender untersucht.

4,4′-Dioxy-diphenylsulfid (I) reagiert mit p-Nitrobenzol-diazoniumsulfat in natronalkalischer Lösung unter Bildung von 2,4-Bis-(4′-nitrobenzolazo)-phenol (VIII). 4,4′-Dioxy-diphenylsulfoxyd (III) und das entsprechende Sulfon V werden bei der Behandlung mit Diazoniumsalzen nicht verändert.

Eine Spaltung durch p-Nitrobenzoldiazoniumsulfat erleidet auch 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-diphenylsulfid (II), während das entsprechende

---

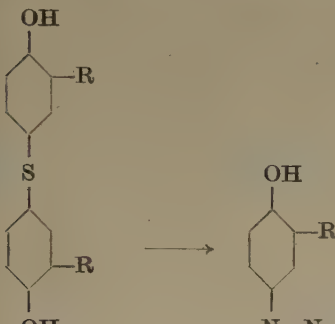
[1] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 42, 89, 358 (1948); **80**, 295 (1949). — *F. Zipplies*, Dissert. Tübingen (1939).

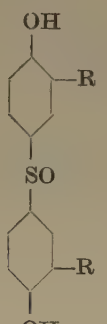
[2] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 363 (1948).

[3] *G. Zigeuner*, *E. Ziegler* und *F. Aspan*, Mh. Chem. **81**, 480 (1950).

[4] *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **80**, 359 (1949).

[5] *R. Henriques*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2996 (1894).

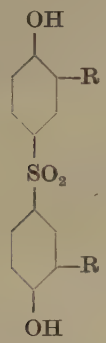




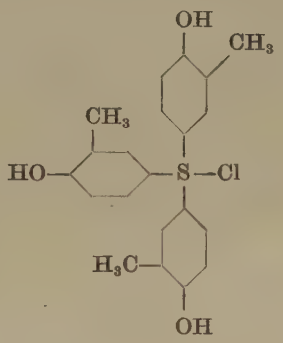
I R = H
II R = CH_3

VIII R = H IX R = CH_3

III R = H
IV R = CH_3



V R = H
VI R = CH_3



VII

Sulfoxyd IV und Sulfon VI und auch das Tris-(oxytoluyl)-sulfoniumchlorid VII nicht angegriffen werden.

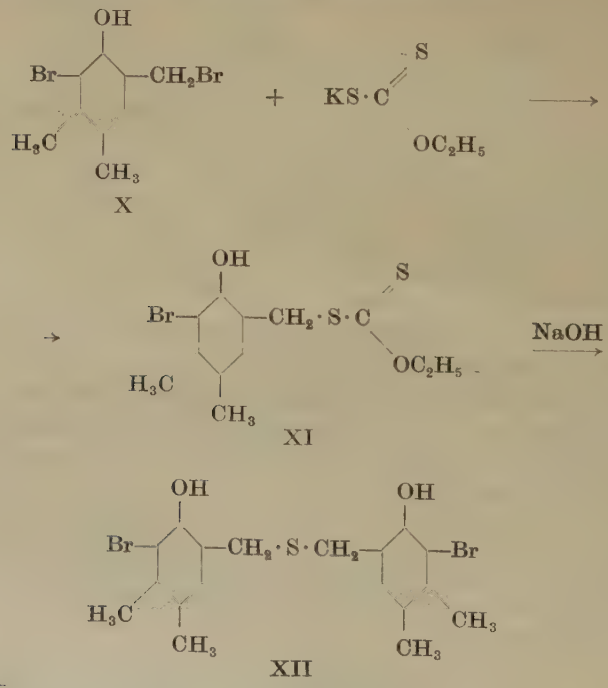
Dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen Schwefelverbindungen gegenüber Kupplungsreagenzien läßt bezüglich der Stabilität der Bindungen der Brückenatome bemerkenswerte Analogien mit den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen aufscheinen.

1. Dioxy-diphenylsulfide zeigen das gleiche Verhalten wie Dioxy-diphenylmethane. Das Analoge kann von den Phenolsulfon- und Phenolkarbonsäuren gesagt werden, denn sie zerfallen ebenfalls beim Behandeln mit Diazoniumsalzen.

2. Dioxy-benzophenone, Dioxy-diphenylsulfone und die entsprechenden Sulfoxyde bzw. auch Phenolsulfoniumverbindungen erleiden dagegen durch Diazoniumverbindungen keine Spaltung und auch die eventuell zu erwartenden Kernkupplungen unterbleiben.

Es scheint demnach so, daß für das Eintreten einer Spaltungsreaktion die Möglichkeit einer ungestörten Wechselwirkung der Effekte beider Kerne über das Brückenatom (C oder S) vorhanden sein muß. Es ist daher zu vermuten, daß die Bindungsverhältnisse zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff bzw. Schwefel und Sauerstoff doch nicht so verschieden voneinander sind, wie vielfach angenommen wird, da in beiden Fällen die gleichen Ausfallerscheinungen zu beobachten sind.

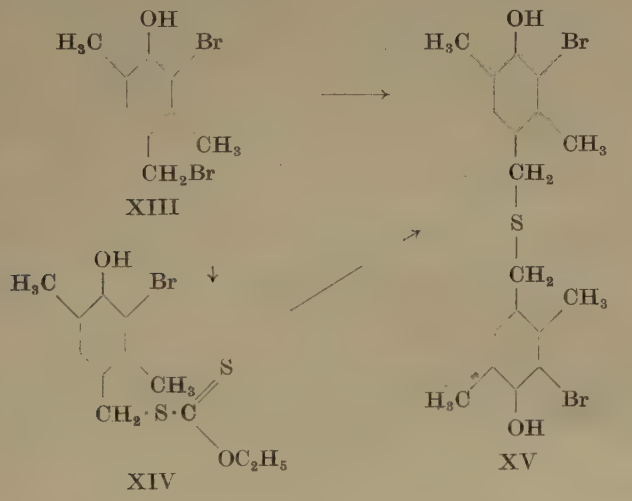
Es bestand nun die Absicht, Oxybenzylmercaptane in ihrem Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Oxybenzylhalogenide mit Kaliumxanthogenat zur Umsetzung gebracht und die Xanthogensäureester[6] mit alkohol. Lauge verseift. Als Endprodukte entstanden jedoch nicht die erwarteten Oxybenzylmercaptane, sondern die entsprechenden Dioxy-dibenzyl-thioäther. Auch die Umsetzungen von Oxybenzylhalogeniden mit NaSH verliefen in letzterem Sinne. Es ist anzunehmen, daß bei diesen Reaktionen Oxybenzylmercaptane wohl als Primärstoffe entstehen, aber infolge ihrer großen Reaktionsfähigkeit mit den Oxybenzylxanthogensäureestern bzw. Oxybenzylhalogeniden zu Thioäthern weiterreagieren.



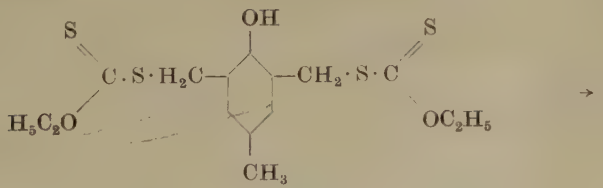
[6] Eine Methode, die von *M. J. J. Blanksma* [Recueil Trav. chim. Pays-Bas **20**, 408 (1901)] zur Synthese von 2,4-Dinitrothiophenol aus 2,4-Dinitrochlorbenzol angewandt wurde.

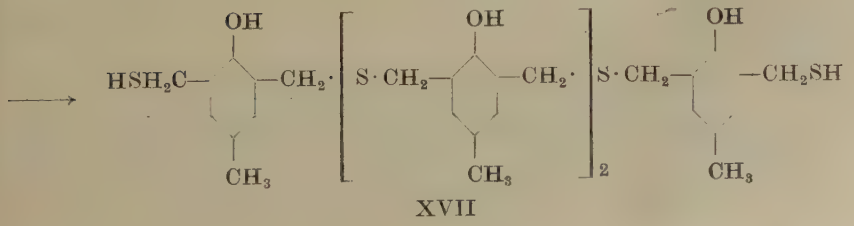
So gibt 2-Oxy-3-brom-4,5-dimethyl-benzylbromid (X) mit K-Xanthogenat den Xanthogensäureester XI, der bei der Behandlung mit alkohol. Natronlauge zum Thioäther XII reagiert.

Analog verhält sich das 2,5-Dimethyl-3-brom-4-oxybenzylbromid (XIII). Über den Xanthogensäureester XIV erhält man auch hier den entsprechenden Thioäther XV. Letzterer kann auch aus XIII mit NaSH erhalten werden.

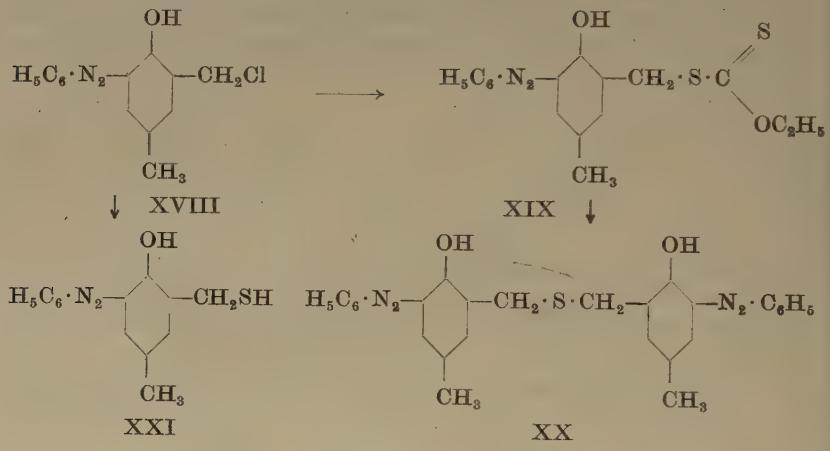


2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol reagiert mit Xanthogenat zum Dixanthogensäureester XVI, der mit Alkalien behandelt, in ein offenbar linear gebautes Vierkernprodukt XVII umgewandelt wird.





Ein spezifisches Verhalten zeigt das 2-Oxy-3-benzolazo-5-methylbenzylchlorid (XVIII), das einerseits über den Xanthogensäureester XIX in den Thioäther XX übergeht, anderseits mit NaSH das Benzylmercaptan XXI liefert.



Zu erwähnen wäre noch, daß die genannten Dioxy-dibenzyl-thioäther im allgemeinen leicht einer Spaltung durch Diazoniumverbindungen unterliegen. Über die Art der Spaltung soll später berichtet werden.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet mit *A. Kainzner.*)

1. *4,4'-Dioxy-diphenylsulfid (I).*

1 g des durch Reduktion von 4,4'-Dioxy-diphenyl-sulfoxyd (III) in Eisessig mit Zn-Staub gewonnenen Sulfides I wurde in 100 ccm 5%iger wäßr. NaOH gelöst und mit der 4fach molaren p-Nitrobenzol-diazoniumchloridlösung gekuppelt. Das aus Nitrobenzol kristallisierbare Reaktionsprodukt erwies sich mit 2,4-Bis-(4'-nitrobenzolazo)-phenol (VIII) identisch. Schmp. 278°.

Das entsprechende Sulfoxyd III und Sulfon V veränderten sich bei der analogen Behandlung mit Diazoniumverbindungen nicht.

2. *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylsulfid (II).*

Das Sulfid II gab bei der Kupplung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid 2,4-Bis-(4'-nitrobenzolazo)-6-methylphenol (IX). Schmp. 264 bis 266°.

Die Verbindungen IV und VI und VII blieben unter analogen Versuchsbedingungen unverändert.

3. *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyl-sulfoxyd (IV).*

1 g Sulfid II wurde bei 50° in 10 ccm Eisessig mit 1 ccm 30%iger Wasserstoffsuperoxydlösung oxydiert. Nach Zugabe von H_2O schied sich ein farbloses Produkt ab, das aus Methanol-Wasser gereinigt wurde. Schmp. 177,5°.

$C_{14}H_{14}O_3S$. Ber. C 64,10, H 5,37. Gef. C 64,08, H 5,41.

4. *4,4',4''-Trioxy-3,3',3''-trimethyl-triphenyl-sulfoniumchlorid (VII).*

Zu 10 g o-Kresol wurden bei Raumtemp. 5 ccm Thionylchlorid zugetropft und die entstandene braune zähe Masse mit absol. Äther angerieben. Aus Alkohol-HCl farblose Kristalle. Schmp. 231° u. Zers.

$C_{21}H_{21}SClO_3$. Ber. C 64,85, H 5,44, Gef. C 65,00, H 5,46.

5. *2-Oxy-3-brom-4,5-dimethyl-benzyl-xanthogensäureester (XI).*

2-Oxy-3-brom-4,5-dimethyl-benzylbromid (X) wurde bei 20° in acetonischer Lösung mit der äquiv. Menge Kaliumxanthogenat umgesetzt. Nach Entfernung des Kaliumbromids und Abdunsten des Acetons verblieb ein bald kristallin erstarrendes Öl. Aus Alkohol-Wasser farblose Balken vom Schmp. 87,5°. Leicht löslich in Benzol, Toluol und Trichloräthylen, schwerer in Alkohol, Methanol, Eisessig und Ligroin.

$C_{12}H_{15}O_2BrS_2$. Ber. C 42,98, H 4,51. Gef. C 43,48, H 4,49.

6. *2,2'-Dioxy-3,3'-dibrom-4,5,4',5'-tetramethyl-dibenzyl-thioäther (XII).*

Durch einstündige Verseifung von 0,5 g Xanthogensäureester XI mit 50 ccm alkohol. Lauge konnte nach Neutralisation mit HCl ein Produkt erhalten werden, das sich aus Alkohol-Wasser reinigen ließ. Farblose Nadeln vom Schmp. 94,5°.

$C_{18}H_{20}O_2Br_2S$. Ber. C 46,98, H 4,38. Gef. C 47,22, H 4,50.

7. *Dixanthogensäureester XVI.*

Eine Lösung von 1 g 2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol in Aceton wurde mit 0,8 g K-Xanthogenat bei Raumtemp. umgesetzt. Das nach Abdunsten des Acetons verbleibende Öl erstarrte nach Anreiben mit Ligroin kristallin. Aus Ligroin farblose Nadelpolster vom Schmp. 57,5°. Löslich in Ligroin, Benzol, Trichloräthylen und Alkohol.

$C_{15}H_{20}O_2S_4$. Ber. C 47,84, H 5,35. Gef. C 48,11, H 5,30.

8. *Vierkernverbindung XVII.*

0,5 g Dixanthogensäureester XVI wurden nach der üblichen Art mit alkohol. NaOH verseift. Schon während dieser Operation schied sich ein gelbliches Öl ab, das nach dem Erkalten erstarrte. Feine Nädelchen aus Chlorbenzol bzw. Trichloräthylen. Schmp. 157°.

$C_{36}H_{42}O_4S_5$. Ber. C 61,85, H 6,05. Gef. C 61,99, H 6,34.

9. *2,5-Dimethyl-3-brom-4-oxy-benzyl-xanthogensäureester (XIV).*

Das nach Umsetzung von 1 g 2,5-Dimethyl-3-brom-4-oxy-benzylbromid mit 0,6 g K-Xanthogenat und Neutralisation mit verd. HCl erhaltene Öl erstarrte sehr rasch. Aus Methanol-Wasser feine Nadeln vom Schmp. 60°. In der Kälte leicht löslich in Benzol, schwerer in Methanol, Alkohol und Ligroin.

$C_{12}H_{15}O_2BrS_2$. Ber. C 42,98, H 4,51. Gef. C 43,10, H 4,71.

10. *2,5,2',5'-Tetramethyl-3,3'-dibrom-4,4'-dioxy-dibenzylthioäther (XV).*

Bei der Verseifung des Xanthogensäureesters XIV konnte eine bei 154° schmelzende Verbindung erhalten werden. Aus Alkohol-Wasser farblose Nadeln.

$C_{18}H_{20}O_2Br_2S$. Ber. C 46,98, H 4,38. Gef. C 47,23, H 4,59.

Das gleiche Produkt entstand bei der Umsetzung von 0,5 g XIII mit 1 g NaSH in wäßr.-aceton. Lösung bei 100°. Schmp. und Mischschmp. 154°.

11. *2-Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzyl-xanthogensäureester (XIX).*

Das substituierte Oxybenzylchlorid XVIII gab bei der Umsetzung mit Xanthogenat nach der üblichen Aufarbeitung aus Aceton-Wasser rotgelbe Kristalle. Schmp. 56°. In der Hitze löslich in Aceton, Eisessig und Ligroin.

$C_{16}H_{18}O_2N_2S_2$. Ber. C 58,93, H 5,24. Gef. C 59,33, H 5,42.

12. *2,2'-Dioxy-3,3'-dibenzolazo-5,5'-dimethyl-dibenzyl-thioäther (XX).*

Der durch Verseifung des Xanthogensäureesters XIX mit alkohol. NaOH erhaltene orangefarbige Körper schmolz nach Kristallisation aus Aceton-Wasser bei 175,5°.

$C_{28}H_{26}O_2N_4S$. Ber. C 69,68, H 5,43, N 11,61.

Gef. C 69,77, H 5,55, N 11,84.

13. *2-Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzylmercaptan (XXI).*

Eine Lösung von 1 g 2-Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzylchlorid (XVIII) in 20 ccm Aceton wurde nach Zugabe von 10 ccm H_2O mit einem 5fach molaren Überschuß an NaSH 1 Std. auf 100° erhitzt. Der schon während der Reaktion anfallende voluminöse Niederschlag konnte durch Kristallisation aus Eisessig gereinigt werden. Orangegelbe Balken. Schmp. 164°.

$C_{14}H_{14}ON_2S$. Ber. C 65,09, H 5,46. Gef. C 65,34, H 5,15.

Kettenübertragung durch Tetrachlorkohlenstoff und Tetrabromkohlenstoff bei der Styrolpolymerisation.

Von

J. W. Breitenbach und H. Karlinger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

1. Einleitung.

Die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Verdünnungsmitteln liefert bekanntlich Polymerisate, deren mittleres Molgewicht mit steigender Verdünnung abnimmt. Diese Konzentrationsabhängigkeit wurde einerseits von *Suess, Pilch* und *Rudorfer*[1] und anderseits von *Schulz, Dinglinger* und *Husemann*[2] für eine Reihe von Verdünnungsmitteln in einheitlicher Weise zu deuten versucht. Von *Breitenbach* und Mitarbeitern wurde aber gezeigt, daß eine solche einheitliche Behandlung allgemein sicher nicht möglich ist. Einerseits wurde beim Tetrachlorkohlenstoff[3, 4] festgestellt, daß eine chemische Beteiligung dieses Verdünnungsmittels an der Polymerisation vorhanden ist, die zur Bildung chlorhaltiger Polymerisate führt. Anderseits ergaben Versuche mit Chlorbenzol[5], daß auch bei sehr großer Verdünnung keine chemische Reaktion mit diesem Verdünnungsmittel stattfindet. Die Herabsetzung des Polymerisationsgrades ist hier sicher ein reiner Verdünnungseffekt. Die Art und Weise, wie sich Tetrachlorkohlenstoff an der Reaktion be-

[1] *H. Suess, K. Pilch* und *H. Rudorfer*, Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 361 (1937).

[2] *G. v. Schulz, A. Dinglinger* und *E. Husemann*, Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 385 (1939).

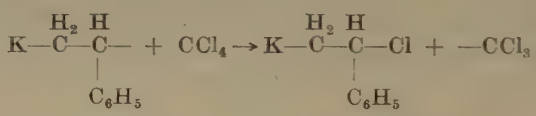
[3] *J. W. Breitenbach, A. Springer* und *E. Abrahamczik*, Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 182 (1938).

[4] *J. W. Breitenbach* und *A. Maschin*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 175 (1940).

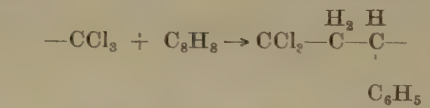
[5] *J. W. Breitenbach*, Naturwiss. **29**, 708 (1941).

teiligt, konnte nicht geklärt werden, da von *Breitenbach* und *Maschin*[4] keine kinetische Auswertung der Versuchsergebnisse unternommen wurde, und zwar wegen der Komplikationen, die durch die besonders bei hohen Temperaturen in den Vordergrund tretende Chlorwasserstoffentwicklung verursacht werden.

Inzwischen fanden aber *Mayo* und Mitarbeiter[6, 7], daß man das Eingreifen des Tetrachlorkohlenstoffs in den Polymerisationsvorgang befriedigend als Reaktion der wachsenden Kette mit Tetrachlorkohlenstoff deuten kann:



und darauf folgend:



mit anschließendem weiterem Wachstum (K bedeutet eine Polystyrolkette unbestimmter Länge).

Eine solche Reaktion, die als Kettenübertragung bezeichnet wird, setzt die mittlere Kettenlänge der Polymerisate herab, läßt aber, wenn man annimmt, daß das Trichlormethylradikal der wachsenden Kette kinetisch gleichwertig ist, die stationäre Radikalkonzentration ungeändert und hat daher keinen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Allerdings hat *Mayo* diesen Mechanismus ganz allgemein für alle Verdünnungsmittel angenommen, was nach dem früher Gesagten nicht zutreffen kann.

Als quantitatives Maß für die Wirksamkeit eines Stoffes bei der Übertragungsreaktion wird von *Mayo*[7] die Übertragungskonstante C eingeführt

$$C = \frac{k_4}{k_2}$$

wobei k_4 die Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Lösungsmittel ist, k_2 die der Wachstumsreaktion zwischen wachsender Kette und Monomerem.

Für die experimentelle Bestimmung der Übertragungskonstanten gibt es nach *Mayo* zwei Möglichkeiten: 1. aus der Menge des im Polymeren chemisch gebundenen Verdünnungsmittels und 2. aus der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades der Polymerisate vom Mischungsverhältnis.

[6] *F. R. Mayo*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 2324 (1943).
[7] *R. A. Gregg* und *F. R. Mayo*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2373 (1948).

Für 1 ergibt sich

$$C = \frac{m_P}{m_M} \tag{1}$$

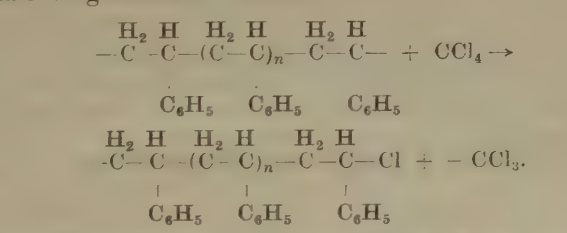
wobei m_P das Molverhältnis des chemisch gebundenen Verdünnungsmittels zum Monomeren im Polymerisat ist, das aus einem Ansatz mit dem Molverhältnis m_M Verdünnungsmittel: Monomerem entsteht.

Für 2 ergibt sich

$$C = \left(\frac{1}{\bar{P}} - \frac{1}{\bar{P}_0}\right) / m_M \tag{2}$$

wobei P_0 der mittlere Polymerisationsgrad des Polymerisats des reinen Monomeren und $\bar{P}$ der des Polymerisats ist, das unter sonst gleichen Bedingungen beim Molverhältnis m_M entsteht.

Beziehung (2) gilt allerdings nur unter der speziellen Annahme von *Mayo*, daß einerseits die thermische Startgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Konzentration des Monomeren und die Abbruchsgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Konzentration der Radialketten ist. Dieser Ansatz schließt aber einen Verdünnungseffekt für den Polymerisationsgrad aus und kann daher nach dem eingangs Gesagten nicht streng gültig sein. Man muß außerdem bedenken, daß durch das Eingreifen des Tetrachlorkohlenstoffs in die thermische Polymerisation die durch thermische Anregung entstandenen Biradikale in Monoradikale umgewandelt werden:



Nach den Überlegungen von *Haward*[8] ist es sehr wahrscheinlich, daß für die Biradikale eine andere Abbruchsgeschwindigkeit (und zwar eine größere) vorhanden ist als für die Monoradikale.

Es wird daher durch den Eintritt der Übertragungsreaktion auch die stationäre Radikalkonzentration geändert. Diese Einschränkung gilt natürlich nicht für die peroxydangeregte Polymerisation, wo von Haus aus Monoradikale entstehen.

2. Auswertung der Versuche von *Breitenbach* und *Maschin*.

Von *Breitenbach* und *Maschin*[4] wurden Polymerisationsversuche an Styrol in Benzollösung bei 140° mit wechselnden Tetrachlorkohlenstoff-

[8] *R. N. Haward*, Trans. Faraday Soc. **46**, 204 (1950).

zusätzen ausgeführt (Tabelle 1 der zitierten Arbeit). Ihre Auswertung nach den oben angegebenen Beziehungen ergibt die in Tabelle 1 angeführten Werte.

Tabelle 1. Übertragungskonstante des Tetrachlorkohlenstoffs aus den Versuchen von Breitenbach und Maschin.

Konzentration des Styrols Mol/l	m_M	m_P	$\bar{P}$ [9]	C	
				nach (1)	nach (2)
1	0	0	606	—	—
1	0,103	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	241	$4{,}9 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$
1	1,030	$3{,}44 \cdot 10^{-2}$	66	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
1	2,050	$6{,}20 \cdot 10^{-2}$	—	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	—
0,5	2,025	$5{,}70 \cdot 10^{-2}$	—	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$	—
2	0,530	$1{,}93 \cdot 10^{-2}$	87	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	—

Man sieht, daß die Auswertung keine sehr befriedigenden Ergebnisse liefert. Aus den Versuchen von *Gregg* und *Mayo*[7] ergibt sich für 140° der Wert $C = 3{,}38 \cdot 10^{-2}$, der etwa mit den hier nach (1) berechneten Werten übereinstimmt. Es sei aber schon jetzt bemerkt, daß der Chlorgehalt der Polymerisate höher liegt als einem einfachen Übertragungsmechanismus entspricht; das Polymerisat, das sich aus einer Lösung, die 1 Mol Styrol und 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff pro Liter enthält, nach 1 Std. gebildet hat, hat z. B. einen Chlorgehalt von 4,15% und eine Grundviskosität von 0,0080 l/g entsprechend einem Molgewicht von 7000; das heißt, es enthält im Mittel etwa 8 Atome Chlor in der Molekel. Die nach (1) berechneten C-Werte sind daher wahrscheinlich zu hoch. Wir werden auf diese Verhältnisse bei den Versuchen mit Tetrabromkohlenstoff noch näher eingehen.

3. Zusätze von Pyridin und Thymochinon[10].

Einen qualitativen Hinweis darauf, daß bei der Tetrachlorkohlenstoffeinwirkung neben den durch die Kettenübertragung entstandenen Radikalen auch Substanzen polarer Natur wirksam sind, geben Versuche, die wir mit Pyridinzusatz ausgeführt haben (Tabelle 2, S. 249).

Man sieht daraus, daß Pyridin, das auf die thermische Polymerisation des reinen Styrols praktisch keinen Einfluß hat, bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff zu einer starken Erhöhung der Polymerisations-

[9] Die mittleren Molgewichte der Polymerisate wurden nach der von *Breitenbach, Renner, Frank* und *Kindl*, [Mh. Chem. **81**, 455 (1950)] angegebenen Beziehung aus den in Toluollösung gemessenen Grundviskositäten berechnet.

[10] Bezüglich der experimentellen Einzelheiten der in den folgenden Abschnitten mitgeteilten Versuche siehe *H. Karlinger*, Dissertation Wien (1950).

geschwindigkeit sowie einer weiteren Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades Anlaß gibt. Um diese Versuche quantitativ deuten zu können, müßte man allerdings noch über die Beständigkeit des Tetrachlorkohlenstoffs mit und ohne Gegenwart von Pyridin Bescheid wissen. Versuche darüber werden ausgeführt.

Tabelle 2. Polymerisation des Styrols bei gleichzeitigem Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin bei 100°.

Mole CCl_4 auf 1 Mol Styrol	Mole Pyridin auf 1 Mol Styrol	Reaktionsdauer in Stdn.	Styrolumsatz in %	Grundviskosität $[\eta]$ l/g der Polymerisate	Molgewicht[9] der Polymerisate
$5 \cdot 10^{-2}$	0	4	8,2	0,0572	81,000
1	0	15	13,9	0,0116	11,000
0	$5 \cdot 10^{-2}$	4	8,9	0,1580	290,000
$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	4	8,6	0,0320	38,000
1	$5 \cdot 10^{-2}$	15	22,7	0,0082	7,300
1	$1 \cdot 10^{-1}$	15	24,6	0,0074	6,300
1	$2 \cdot 10^{-1}$	15	25,5	0,0068	5,600

Daß aber die Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs doch wenigstens zu einem großen Teil auf einer Übertragungsreaktion, also einer Reaktion zwischen wachsender Kette und Tetrachlorkohlenstoff, beruht, beweisen Versuche, die mit Thymochinon ausgeführt wurden.

Tabelle 3. Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von $5 \cdot 10^{-2}$ Molen Tetrachlorkohlenstoff auf 1 Mol Styrol unter Zusatz von Thymochinon bei 100° durch 8 Stdn.

Mole Chinon	Styrolumsatz in %	Grundviskosität $[\eta]$ l/g	Molgewicht[9]	Chlorgehalt[11] in %	Atome Chlor pro Mol
0	16,4	0,0572	81,000	0,17	3,95
$1 \cdot 10^{-3}$	1,37	0,0077	6,600	—	—
$2 \cdot 10^{-3}$	0,71	0,0059	4,800	0,10	0,14

Thymochinon führt bekanntlich eine Abbruchsreaktion in den Polymerisationsvorgang ein. Wenn also, wie im vorliegenden Falle, die Kleinheit des Polymerisationsgrades durch die Reaktion der wachsenden Kette mit Thymochinon bedingt ist, so enthalten die Ketten auch bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff keineswegs 4 Atome Chlor pro Molekel, im vorliegenden Falle z. B. nur 0,14.

[11] Alle in dieser Arbeit angegebenen Halogen- und Schwefelgehalte wurden im Mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes bestimmt. Vgl. *H. Wagner* und *F. Bühler*, Mikrochem. **36/37**, 641 (1951).

4. Tetrabromkohlenstoff.

Um den Übertragungseffekt vollständig vom Verdünnungseffekt trennen zu können, haben wir den Einfluß von Tetrabromkohlenstoff auf die Polymerisation des Styrols untersucht. Nach der Arbeit von *Kharasch* und Mitarbeitern[12] ist ja bekannt, daß Tetrabromkohlenstoff noch viel reaktionsfähiger gegenüber Styrol ist als Tetrachlorkohlenstoff. Es war also von vornherein zu erwarten, daß man hier mit viel geringeren Konzentrationen schon gut meßbare Effekte erreichen kann, so daß alle Schwierigkeiten, die aus der Änderung der Styrolkonzentration herstammen, wegfallen.

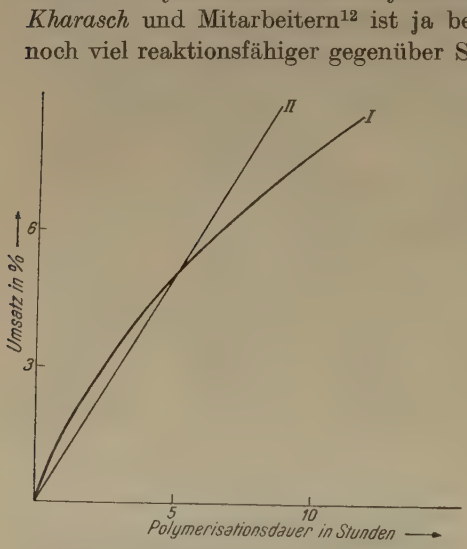


Abb. 1. I. Polymerisation mit $5 \cdot 10^{-3}$ Molen Tetrabromkohlenstoff auf ein Mol Styrol bei 90°. II. Polymerisation des reinen Styrols bei der gleichen Temperatur.

Abb. 1 gibt einen dilatometrisch gemessenen Reaktionsverlauf wieder.

Am Ende des Versuches wurde das Polymere durch Fällung mit Methanol isoliert. Nach mehrmaliger Umfällung hatte es eine Grundviskosität $[\eta]_{Tol} = 0{,}013$ lit/g und einen Bromgehalt von 3,19%[11]. Das entspricht einem mittleren Molgewicht von 12,900 mit einem Durchschnittsgehalt von 5,1 Atomen Brom in der Molekel. Ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff entsteht unter den gleichen Bedingungen ein Polymeres vom mittleren Molgewicht 390,000. Die Hauptwirkung des Tetrabromkohlenstoffs ist darnach tatsächlich eine Übertragungsreaktion

$$K{-}C(H_2)(H){-}C(C_6H_5){-} + CBr_4 \rightarrow K{-}C(H_2)(H){-}C(C_6H_5){-}Br + {-}CBr_3,$$

die zwar die Kettenlänge der Polymerisate herabsetzt, die Polymerisationsgeschwindigkeit aber ungeändert läßt. Allerdings ist auch ein kleiner Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit vorhanden. Am Anfang verläuft die Polymerisation unter Tetrabromkohlenstoffzusatz etwas rascher als die rein thermische, die Geschwindigkeit nimmt aber ab und nach einer Reaktionsdauer von mehr als 5 Stdn. ist der Umsatz geringer als bei dieser.

[12] *M. S. Kharasch, Elwood V. Jensen* und *W. H. Urry*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1100 (1947).

Wir nehmen an, daß die Beschleunigung am Anfang durch einen Zerfall des Tetrabromkohlenstoffs in Brom und Tribrommethylradikal bedingt wird, daß dagegen die Verlangsamung im weiteren Verlauf durch Bromwasserstoff erfolgt, dessen Bildung, in Analogie zu der von *Breitenbach* und *Maschin*[4] bei der Tetrachlorkohlenstoffeinwirkung beobachteten Chlorwasserstoffentwicklung, mit Sicherheit angenommen werden kann.

Ein weiteres Charakteristikum des Reaktionsverlaufes bei Tetrabromkohlenstoffgegenwart ist die schlechte Reproduzierbarkeit, die sonst bei der Styrolpolymerisation unter Sauerstoffausschluß in Glasgefäßen ungewohnt ist, und die unserer Meinung nach ebenfalls durch das Auftreten von Bromwasserstoff, der vielleicht in wechselndem Ausmaß an der Glaswand adsorbiert wird, erklärt werden kann.

Der Polymerisationsumsatz bei Gegenwart von $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Tetrabromkohlenstoff auf 1 Mol Styrol bei 70° und einer Polymerisationsdauer von 4 Stdn. lag bei fünf Versuchen zwischen 1,18 und 2,7%. Die Grundviskositäten der Reaktionsprodukte lagen sehr niedrig, im Mittel 0,0023 l/g, ein großer Anteil war mit Methanol nicht fällbar, so daß nach 4- bis 5maliger Umfällung mit Methanol aus Benzollösung nur etwa ein Drittel der ursprünglichen Menge erhalten wurde.

Die Grundviskositäten und Bromgehalte[11] für zwei derartig umgefällte Polymerisate betrugen 0,0123 l/g und 6,99% bzw. 0,0081 l/g und 7,60%. Das entspricht im Mittel 10,0 bzw. 6,9 Atome Brom in der Molekel. Die Bromgehalte liegen auch hier weit über 4 Atome pro Molekel.

5. Tetrabromkohlenstoff und Di-α-thenoylperoxyd.

Die Versuche bei der thermischen Polymerisationsanregung hatten so wenig übersichtliche Ergebnisse, daß eine Berechnung von Übertragungskonstanten unmöglich ist.

In der Hoffnung, hier vielleicht günstigere Verhältnisse anzutreffen, führten wir einige Versuche mit Peroxydanregung aus. Als Peroxyd wurde das Di-α-thenoylperoxyd verwendet[13].

Es ist im allgemeinen dem Benzoylperoxyd kinetisch sehr ähnlich, hat aber den Vorteil, daß infolge des Schwefelgehaltes auch der Einbau des Peroxyds in das Polymerisat neben dem Halogen des Tetrabromkohlenstoffs verfolgt werden kann. Außerdem ist es in Alkohol verhältnismäßig gut löslich und kann daher vom Polymeren leichter getrennt werden als Benzoylperoxyd.

Abb. 2 gibt einen dilatometrisch gemessenen Polymerisationsverlauf wieder.

[13] *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. 80, 739 (1949).

Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird, im Gegensatz zur thermischen Anregung, durch Tetrabromkohlenstoff bis zu einem Polymerisationsumsatz von etwa 20% nicht merklich geändert. Die Grundviskosität des am Ende des Versuches isolierten Polymerisats betrug 0,0170 gegen 0,0451 unter den gleichen Bedingungen ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff. Das entspricht einer Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades von 600 auf 170.

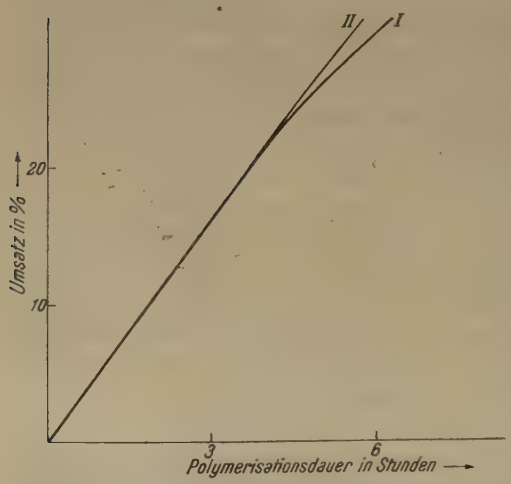


Abb. 2. I. Polymerisation mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Di-α-thenoylperoxyd und $5 \cdot 10^{-3}$ Tetrabromkohlenstoff auf ein Mol Styrol bei 70°.
II. Polymerisation unter den gleichen Bedingungen ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff.

Es wurden bei zwei verschiedenen Tetrabromkohlenstoffkonzentrationen die Verhältnisse am Anfang der Reaktion ermittelt.

Bei Anregung mit Di-α-thenoylperoxyd treten Unregelmäßigkeiten, wie sie bei der thermischen Anregung vorhanden sind, nicht auf; auch die mittleren Molgewichte liegen viel höher als bei den thermischen Versuchen. Die naheliegendste Erklärung dafür ist, daß der entstehende Bromwasserstoff durch das Peroxyd unschädlich gemacht wird. Allerdings wird die Geschwindigkeit der Peroxydzersetzung durch den anwesenden Tetrabromkohlenstoff nicht merklich beeinflußt; aber auch dieser Umstand läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß zwar der Bromwasserstoff eine zusätzliche

Tabelle 4. Polymerisation bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff und $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Di-α-thenoylperoxyd auf 1 Mol Styrol bei 70° durch 1 Stde.

Nr.	Mole CBr_4 auf ein Mol Styrol	Styrolumsatz in %	Peroxydumsatz in %	Grundviskosität l/g	Molgewicht	Bromgehalt in %[11]	Schwefelgehalt in %[10]	Atome Brom pro Mol	Atome Schwefel pro Mol
				der Polymerisate					
1	$5 \cdot 10^{-3}$	5,88	11,4	0,0113	11,000	4,6	0,07	6,3	0,24
2	$2 \cdot 10^{-3}$	5,41	—	0,0202	22,000	2,7	0,09	7,2	0,60
3	0	5,83	11,1	0,0451	62,000	—	—	—	—

Peroxydzersetzung verursacht, daß aber durch das Eingreifen des Tetrabromkohlenstoffs die Zersetzung des Peroxyds durch wachsende Ketten weitgehend ausgeschaltet wird. Es erscheint sinnvoll, aus den Versuchen mit Peroxydanregung Übertragungskonstanten zu berechnen. Die Werte sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5. Übertragungskonstanten aus den Versuchen der Tabelle 4.

Nr.	m_M	m_P	$\bar{P}$	C^{14}	
				nach (1)	nach (2)
1	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}56 \cdot 10^{-2}$	105	3,3	1,8
2	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	$9{,}25 \cdot 10^{-3}$	210	4,9	1,7

Während die nach (2) berechneten Werte befriedigend übereinstimmen, liegen die nach (1) berechneten bedeutend höher und streuen viel stärker. Das kommt daher, weil auch hier die Bromgehalte der Polymerisate viel höher sind als einem reinen Übertragungsmechanismus entspricht. Bei Versuch 1 wird durch Tetrabromkohlenstoff der mittlere Polymerisationsgrad auf ein Sechstel herabgesetzt; dem würde ein mittlerer Gehalt von etwas mehr als 3 Atomen Brom pro Molekel entsprechen. Tatsächlich werden 6,3 gefunden.

Noch größer ist die Diskrepanz bei Versuch 2, wo der Herabsetzung auf ein Drittel etwas weniger als 3 Atome entsprechen würden, während 7,2 Atome pro Molekel gefunden werden.

Diese Umstände zwingen zu der Annahme, daß doch noch andere Reaktionen als die Übertragungsreaktion zum Bromgehalt der Polymerisate beitragen. Wir halten Kondensationsreaktionen unter Halogenwasserstoffabspaltung, wie sie schon von *Breitenbach* und *Maschin*[4] im Falle des Tetrachlorkohlenstoffs diskutiert wurden, für am wahrscheinlichsten.

Der nach (2) berechnete Wert von C ermöglicht einen quantitativen Vergleich der Wirksamkeit des Tetrabromkohlenstoffs bei der Übertragungsreaktion mit der des Tetrachlorkohlenstoffs.

Aus den Messungen von *Gregg* und *Mayo*[7] ergibt sich die Übertragungskonstante des Tetrachlorkohlenstoffs bei 70° zu 0,0112, das heißt, die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der wachsenden Styrolkette mit Tetrabromkohlenstoff ist etwa 150mal so groß als die mit Tetrachlorkohlenstoff.

[14] Von Bamford und Dewar, Discussions of the Faraday Society 2, 314 (1947) wird die Übertragungskonstante des Tetrabromkohlenstoffs bei 60° zu 2,7 und bei 80° zu 2,8 bestimmt.

Von Interesse ist noch der niedrige Schwefelgehalt der Polymerisate. Er zeigt, daß entsprechend dem angenommenen Übertragungsmechanismus nur ein Bruchteil der Endgruppen der Polymerisate durch Peroxydbruchstücke gebildet wird.

Zusammenfassung.

1. Frühere Versuche von *Breitenbach* und *Maschin* über den Einfluß von Tetrachlorkohlenstoff auf die Polymerisation des Styrols werden im Sinne einer Kettenübertragung nach *Mayo* ausgewertet.

2. Es wird die Wirkung der Zusätze von Pyridin und Thymochinon auf die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff untersucht.

3. Die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff bei thermischer Anregung und bei Anregung mit Di-α-thenoylperoxyd wird untersucht.

4. Die Übertragungskonstante des Tetrabromkohlenstoffs bei 70° ist 1,8.

Über Trametenolsäure.

(III. Mitteilung: Selendehydrierung.)

Von

W. Gruber und **G. Proske.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 8. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

In den vorangegangenen Mitteilungen[1, 2] berichteten wir über die Isolierung der Trametenolsäure $C_{30}H_{48}O_3$ aus dem Baumschwamm Trametes odorata, über die Funktionen der Sauerstoffatome und die Überführung dieser Oxycarbonsäure in den Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$ (Trameten). Unter den Reaktionen, die einen Einblick in die Konstitution komplizierter hydroaromatischer Systeme gewähren, nimmt die Dehydrierung mit Se einen hervorragenden Platz ein; wir hofften damit auch aus der Trametenolsäure Abbauprodukte zu erhalten, die Rückschlüsse auf das Ringskelett zuließen, worüber in dieser Arbeit kurz berichtet werden soll.

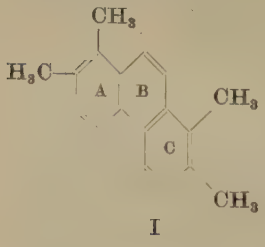
In diesem Stadium unserer Untersuchungen über Trametenolsäure waren wir interessiert, möglichst hochkondensierte Ringsysteme aus dem Reaktionsgemisch nach der Dehydrierung zu isolieren. Trotz sorgfältigster Aufarbeitung mittels fraktionierter Destillation im Vakuum und Kristallisation der Pikrate, Styphnate und Trinitrobenzolate gelang es nicht, ein höher annelliertes System als Phenanthren aufzufinden. Die niedrigeren Spaltstücke aus der Naphthalinfraktion wurden nur soweit untersucht, als sie noch gut kristallisierende Pikrate ergaben; die bei der im experimentellen Teil beschriebenen Anordnung noch entweichenden Anteile gaben keine Addukte mehr mit den genannten Nitroverbindungen und lagen außerdem in sehr geringen Mengen vor.

Aus der Fraktion, die im Kugelrohr unter 0,005 Torr zwischen 110 und 130° Luftbadtemperatur überging, konnten wir eine Substanz ab-

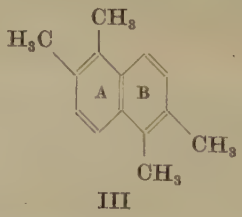
[1] *W. Gruber* und *G. Proske*, Mh. Chem. **81**, 837 (1950).
[2] *W. Gruber* und *G. Proske*, Mh. Chem. **81**, 1024 (1950).

trennen, die in farblosen, glänzenden Schuppen kristallisierte und den Schmelzpunkt von 158 bis 159° zeigte; die Analysenwerte stimmten auf die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}$. Schmelzpunkte, Analysenwerte und Aussehen des Pikrates und des Trinitrobenzolates ließen das Vorliegen von 1,2,7,8-Tetramethylphenanthren[3] (I) vermuten, was wir durch die Oxydation mit Chromsäure zum Chinon II und durch die Darstellung seines Chinoxalinderivates mit o-Phenylendiamin erhärten konnten. Die letztgenannten Verbindungen stimmten bezüglich Schmelzpunkt und Analysenwerten mit den Erwartungen vollkommen überein.

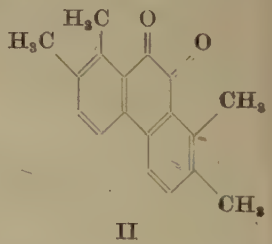
Aus der Fraktion von 80 bis 110° Luftbadtemperatur (0,005 Torr) erhielten wir ein rotorangefarbiges Pikrat vom Schmelzpunkt 148 bis 150°, dem ein Kohlenwasserstoff zugrunde liegt, der in Nadeln vom Schmp. 107 bis 109° kristallisiert. Die uns zur Verfügung stehende Menge reichte leider für eine Analyse nicht aus, doch vermuten wir aus dem Schmelzpunkt des Pikrates und des ebenfalls dargestellten Trinitrobenzolates (167 bis 170°, goldgelbe Nadeln) hierin das Vorliegen von 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin (III). Auch die von *H. Schulze*[4] für die genannte Verbindung als charakteristisch angesehene Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure ist positiv. Dieser an und für sich unsichere Befund verliert unseres Erachtens durch den exakten Nachweis des beschriebenen Tetramethylphenanthrens dadurch an Bedeutung, daß bei der Dehydrierung das hydroaromatische Ringsystem nicht nur bei Ring C, sondern schon teilweise bei Ring B (Formel I) aufgespalten worden sein kann.



I



III



II

Damit erscheint der Nachweis erbracht, daß in der Trametenolsäure zumindest 3 Ringe in derselben Annellierung wie im Phenanthren vorliegen.

Experimenteller Teil.

15 g Trametenolsäure vom Schmp. 259 bis 260° wurden mit der $1^1/_2$fachen Menge roten Selens in einem Rundkolben mit angeschmolzenem 120 cm

[3] *B. G. Engel, A. Ronco, K. Berse, Pl. A. Plattner* und *L. Ruzicka*, Helv. chim. Acta **32**, 1713 (1949).

[4] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **238**, 535 (1936).

langem Steigrohr, das in seinem letzten Teil zweimal umgebogen war, im Metallbad schließlich auf 320 bis 330° erhitzt. Der umgebogene Teil des Rohres ergab die Möglichkeit, die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte durch entsprechende Kühlung zu kondensieren. An flüchtigen Substanzen wurden neben viel Wasser 48 mg eines hellgelben Öles aufgefangen, das durch Extraktion mit Äther leicht abgetrennt werden konnte, jedoch kein Pikrat und Styphnat gab. Nach 30stünd. Erhitzen wurde die Masse im Kolben dickflüssig und die Reaktion abgebrochen; nach dem Erkalten wurde der Kuchen mit Äther und Benzol extrahiert, wobei wir 6 g eines dickflüssigen, dunkelbraunen Öles erhielten, das tiefgrün fluoreszierte. Zur rohen Trennung haben wir dieses Gemisch in Portionen von 0,5 g bei 0,005 Torr sehr langsam destilliert und folgende Fraktionen aufgefangen:

1. Fraktion bis 80° (Luftbadtemp.);
2. von 80 bis 110°;
3. von 110 bis 130°;
4. von 130 bis 160°;
5. über 160°.

Fraktion bis 80°. Daraus erhielten wir sehr geringe Mengen von zwei Pikraten des Schmp. 128 bis 129°, bzw. rotgelbe Nadeln vom Schmp. 168°. Die zitronengelben Nadeln vom Schmp. 128 bis 129° waren mit Sapotalinpikrat nicht ident. In beiden Fällen reichten die Mengen nicht für eine Verbrennung aus.

Fraktion von 80 bis 110°. Trennung über die Pikrate und nach ihrer Zersetzung neuerliche Destillation im Vak. Hier fanden wir im Destillat farblose Nadeln, die sich aus Methanol gut umlösen ließen und den Schmp. 107 bis 109° zeigten. Auch das Pikrat (orangerote Nadeln vom Schmp. 148 bis 150°) und das Trinitrobenzolat (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 167 bis 170°) ließen das Vorliegen von 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin (III) vermuten. Der Kohlenwasserstoff zeigte nach dem Versetzen mit konz. Schwefelsäure nach *H. Schulze*[4] zuerst Gelbfärbung, die beim Erwärmen am Wasserbad nach Braun umschlug und nach längerem Stehen in Blau überging.

Fraktion von 110 bis 130°. Die erhaltenen Kristalle wurden aus Methanol umgelöst, über ihr Pikrat gereinigt und daraus schließlich 30 mg Kohlenwasserstoff gewonnen, der in farblosen, glänzenden Schuppen vom Schmp. 158 bis 159° aus Methanol kristallisierte.

$C_{18}H_{18}$. Ber. C 92,26, H 7,74. Gef. C 92,26, H 7,48.

Pikrat. Aus Äther rote Nadeln vom Schmp. 184 bis 185°.

$C_{18}H_{18} \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 9,07. Gef. N 9,30.

Styphnat. Aus Äther goldgelbe Nadeln vom Schmp. 190 bis 192°.

Trinitrobenzolat. Aus Äther gelbe Nadeln vom Schmp. 205 bis 206°.

$C_{18}H_{18} \cdot C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 64,32, H 4,73. Gef. C 64,41, H 4,32.

Unsere hier angegebenen Schmelzpunkte stimmen mit den in der Literatur für 1,2,7,8-Tetramethylphenanthren (I) angegebenen überein.

Chinon (II). 17,5 mg I wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 38,8 mg CrO_3 in 1,5 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig versetzt; nach 3 Stdn. Stehen am Wasserbad war die Chromsäure entfärbt. Nun wurde in der Hitze mit soviel Wasser verdünnt, daß eben eine Trübung

entstand; nach dem Abkühlen war das Chinon in rotbraunen Flittern auskristallisiert und wurde aus Äthanol bis zum konstanten Schmp. von 230 bis 231° umgelöst. Ausbeute 5 mg.

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81,79, H 6,10. Gef. C 81,62, H 6,30.

Chinoxalinderivat. 2 mg Chinon wurden mit 4 mg o-Phenylendiamin in Eisessig versetzt und 10 Min. gekocht. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und aus Chloroform-Alkohol umgelöst; gelbe Nadeln mit einem Schmp. von 145 bis 146°, übereinstimmend mit den Angaben im Schrifttum[3].

Die Mikroanalysen hat Herr Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Chinolin—m-Kresol, ein stark negatives System.

(Über binäre flüssige Mischungen XV.)

Von

H. Tschamler und H. Krischai.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Nov. 1950.)

Für die Thermodynamik binärer flüssiger Mischungen sind beide Grenzfälle: einerseits stark positive Systeme (eventuell mit Mischungslücke), anderseits stark negative Systeme, besonders interessant. Die Komponenten der letztgenannten Klasse üben so große Wechselwirkungskräfte aufeinander aus, daß sich aus den zwei Molekülarten energetisch besonders bevorzugte Komplexe bilden können; ob eine entsprechende Kristallphase (Molekülverbindung) stabil ist, hängt von der freien Enthalpie dieser geordneten Phase gegenüber der flüssigen Mischung ab.

Während bisher schon mehrere stark positive Zweistoffsysteme untersucht wurden, sind die Messungen an stark negativen Systemen sehr selten. Wir haben daher das stark exotherme System *Chinolin—meta-Kresol* eingehender bearbeitet.

Ganz allgemein zählen zu den stärkst-exothermen binären flüssigen Mischungen solche, die aus einer heterocyclischen stickstoffhaltigen und aus einer phenolischen Komponente bestehen, wie z. B. Chinolin—o-Chlorphenol, Pyridin—o-Chlorphenol, Pyridin—o-Kresol und Pyridin—m-Kresol[1]. Von uns wurde als stickstoffhaltige Komponente speziell *Chinolin* wegen folgender Vorteile gewählt: 1. es bildet stärker exotherme Systeme als Pyridin[1], 2. kann es wegen seines verhältnismäßig hohen Schmp. (— 21,1° C) durch fraktionierte Kristallisation besonders rein erhalten werden und 3. besitzt es bei der von uns gewählten Versuchstemperatur (25° C) einen minimalen Dampfdruck. Als phenolische

[1] *A. Bramley,* Trans. chem. Soc. London **109**, 496 (1916).

Komponente wählten wir *meta-Kresol*, weil es bei der gewählten Versuchstemperatur das einzige flüssige Kresol ist und weil die bei Chinolin genannten Punkte 2 und 3 auch hier zutreffen.

Da *meta-Kresol* in der Erdölraffination als selektives Lösungsmittel entweder allein[2] oder zusammen mit Propan (Duo-Sol-Prozeß)[3] verwendet wird, ergibt sich der bei organischen Molekülen unseres Wissens einzig dastehende Fall, daß es mit gewissen organischen Mischungspartnern sehr stark endotherme, mit anderen sehr stark exotherme Mischungen bildet.

I. Meßmethodik.

Die *Mischungswärmen* sind im Mittelgebiet sehr beträchtlich; Temperatureffekte $\Delta T > 5°$ wurden in dem in Arbeit I[4], $\Delta T < 5°$ in dem in Arbeit X[5] beschriebenen Mischungskalorimeter gemessen; in letzterem wurden auch die Bestimmungen aller *spezifischer Wärmen* durchgeführt. Die *Dichten* wurden wie in Arbeit I[4], die *Brechungszahlen*, die *Dielektrizitätskonstanten*, die *Oberflächenspannungen* und die *Viskositäten* wie in Arbeit V[6] gemessen; die Aufnahme der *Abkühlungskurven* erfolgte nach *H. Tschamler*[7]. Die *Siedepunkte* wurden in einer vereinfachten Apparatur nach *W. Swietoslawski*[8] bestimmt (Meßgenauigkeit: $\pm$ 1°). Die *Lichtabsorptionsmessungen im Sichtbaren* wurden mit einem *Zeiß-Ikon*-Spektralphotometer (Graukeilkonstante $k = 0{,}5$) durchgeführt. Die Wellenlängen sind auf 20 bis 30 Å genau; die Fehler der Extinktionen sind kleiner als 0,05. Die *Lichtabsorption im ultraroten Spektralbereich* wurde mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer (Modell 12 C) unter Verwendung eines NaCl-Prismas gemessen.

II. Reinigung und physikalische Konstanten (Tabelle 1) der verwendeten Reinstoffe.

Chinolin, ein reines Produkt der Fa. „Retort Pharm. Corp., New York", wurde fraktioniert sowohl destilliert, als auch kristallisiert.

m-Kresol, ein älteres Präparat unbekannter Herkunft, wurde zunächst einfach, die Hauptfraktion dann fraktioniert destilliert und kristallisiert.

Als Reinheitskriterium galt in beiden Fällen der genügend lange, horizontale Verlauf der Erstarrungskurve (Abb. 7). Die von uns aufgenommenen Ultrarotspektren (Abb. 4 und 5) sprechen ebenfalls für weitgehende Reinheit beider Substanzen.

Unmittelbar nach der Reinigung sind beide Substanzen farblos; beim Stehen nehmen sie allmählich einen schwach gelblichen Farbton an.

[2] *H. Suida* und *H. Pöll*, Ö. P. 141514 vom 5. 5. 1934.
[3] *M. B. Miller* Co., A. P. 2077287 vom 23. 10. 1934.
[4] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 162 (1948).
[5] *H. Tschamler* und *E. Richter*, Mh. Chem. **80**, 510 (1949).
[6] *H. Tschamler* und *R. Reiberger*, Mh. Chem. **79**, 394 (1948).
[7] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **78**, 297 (1948).
[8] Vgl. *K. Fajans* und *J. Wüst*, Physikalisch-chemisches Praktikum, S. 24. Leipzig. 1935.

Tabelle 1. Die physikalischen Konstanten der Reinstoffe.

	Chinolin	m-Kresol
Sdp.	236,0	201,8° C
Schmp.	— 21,1	+ 10,2° C
c_p^{25}	0,377	0,484 cal/g
d_{25}^{25}	1,0889	1,0314
d_{40}^{40}	1,0774	1,0206
n_D^{25}	1,62222	1,53942
ε^{25} (λ = 300 m)	9,22	12,29
γ^{25}	44,25	35,50 dyn/cm
η^0	7,520	90,15 *cP*
η^{25}	3,522	13,270 *cP*
η^{40}	2,680	6,200 *cP*

III. Versuchsergebnisse.

a) Die Mischungsenthalpien bei 25° C.

Tabelle 2. Die Mischungsenthalpien bei 25° C für runde Molenbrüche x_{Ch} (aus Abb. 1 interpoliert).

x_{Ch}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ΔH^{25}	—620	—1225	—1650	*—1840*	*—1830*	*—1640*	—1280	—880	—445

ΔH wurde im mittleren Konzentrationsbereich zwischen x_{Ch} 0,3 und 0,7 nicht gemessen, da die zu erwartenden hohen Temperatureffekte ($\sim +20°$) eine erhöhte Unsicherheit in ΔH^{25} wegen der Benützung der für 25° C ermittelten Werte von c_p und des Wasserwertes zur Folge gehabt hätten. Man bewegt sich bei derartigen Systemen an der Grenze

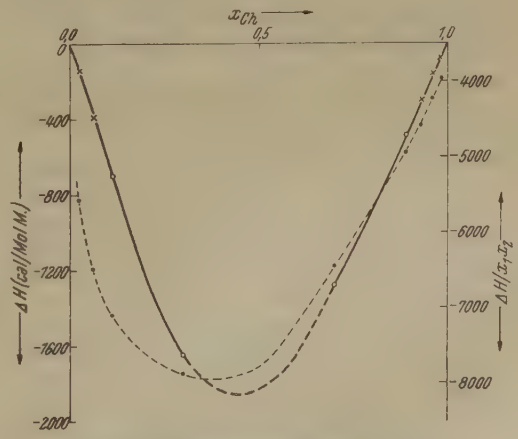


Abb. 1. Die Mischungsenthalpien bei 25° C.

Erl.:
○ Experiment. Werte mit Kalorimeter[4].
Experiment. Werte mit Kalorimeter[5]. } Ordinate links.
------- Interpolierter Bereich.
..... Funktion $\Delta H/x_1 x_2$ (vergl. [9]); Ordinate rechts.

[9] *L. Ebert, H. Tschamler* und *H. Wächter*, Mh. Chem. 81, 562 (1950).

der nichtisothermen Kalorimetrie; für eine genaue Ermittlung von ΔH wäre hier die Messung von Verdünnungswärmen vorzuziehen.

Aus den experimentell bestimmten Neigungen der ΔH-Kurve in den Konzentrationsbereichen $x_{Ch} = 0{,}0 - 0{,}3$ und $0{,}7 - 1{,}0$ kann ein $\Delta H_{max}^{25} \simeq -1880$ cal/Mol Mischung bei $x_{Ch} \simeq 0{,}45$ interpoliert werden.

b) Die Molwärmen der Mischungen und die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen.

Tabelle 3. Die spezifischen Wärmen c_p^{25} und ΔC_p^{25} $(= C_{p(exp)} - C_{p(add)})$.

x_{Ch}	0,000	0,026	0,063	0,112	0,297	0,482
c_p^{25}	0,484	0,484	0,486	0,485	0,477	0,448
ΔC_p^{25}	0	+ 0,36	+ 1,07	+ 1,67	+ 3,32	+ 2,43

x_{Ch}	0,700	0,930	0,960	0,980	1,000
c_p^{25}	0,409	0,385	0,380	0,379	0,377
ΔC_p^{25}	+ 0,44	+ 0,26	+ 0,07	+ 0,04	0

Die Konzentrationskurven der c_p^{25}- und ΔC_p^{25}-Werte sind durchwegs *überadditiv* (das Maximum von ΔC_p^{25} liegt bei $x_{Ch} \sim 0{,}3$, ein Inflexionspunkt bei $x_{Ch} \sim 0{,}7$). Nach *Kirchhoff nimmt daher die exotherme Mischungsenthalpie mit steigender Temperatur ab*, wobei jedoch die Abnahme im Chinolin-reichen Gebiet wesentlich geringer ist als im Kresol-reichen Gebiet; die Lage von ΔH_{max} wird dadurch mit steigender Temperatur etwas zur Mitte verschoben.

c) Die Volumeffekte der Mischungen.

Tabelle 4. Die Dichten bei 25° und 40° C, sowie ΔV^{25} und ΔV^{40}. $(\Delta V = V_{exp} - V_{add.})$

x_{Ch}	0,000	0,112	0,297	0,482	0,700	0,830	0,890	1,000
d_{25}^{25}	1,0314	1,0434	1,0615	1,0728	1,0813	1,0848	1,0862	1,0889
d_{40}^{40}	1,0206	1,0330	1,0494	1,0616	1,0705		1,0755	1,0774
ΔV^{25}	0	— 0,57	— 1,04	— 1,24	— 0,87	— 0,50	— 0,31	0
ΔV^{40}	0	— 0,55	— 1,11	— 1,29	— 0,94		— 0,39	0

Das System zeigt also sowohl bei 25° wie bei 40° C eine starke *Volumskontraktion*, mit einem ΔV_{max}^{25} bei $x_{Ch} = 0{,}45$. Die Temperaturerhöhung auf 40° C verschiebt — wie bei ΔH_{max} — auch ΔV_{max} nach der Mitte zu; das Ausmaß der Volumskontraktion bleibt dabei annähernd konstant.

d) Die Brechungszahlen und Molrefraktionen der Mischungen.

Tabelle 5. Die Brechungszahlen n_D^{25} und die ΔR_D^{25}-Werte.

x_{Ch}	0,000	0,112	0,297	0,482	0,700	0,890	1,000
n_D^{25}	1,53942	1,55307	1,57353	1,59024	1,60506	1,61515	1,62222
ΔR_D^{25}	0	+ 0,04	+ 0,04	+ 0,01	+ 0,02	0,00	0

Die letzte Zeile von Tabelle 5 zeigt die Unempfindlichkeit der Molrefraktion gegenüber selbst sehr starken intermolekularen Wechselwirkungen.

e) Die Dielektrizitätskonstanten und Molpolarisation.

Tabelle 6. DK-Werte und ΔP ($= P_{exp} - P_{add}$) bei 25° C.

x_{Ch}	0,000	0,112	0,297	0,482	0,700	0,890	1,000
ε^{25}	12,29	13,27	13,39	12,66	11,51	10,21	9,22
ΔP^{25}	0	+ 1,81	+ 2,81	+ 2,90	+ 2,71	+ 1,63	0

Die ε-x-Kurve ist durchwegs *überadditiv*; ebenso verhalten sich die ΔP-Werte, die bei $x_{Ch} \simeq 0{,}45$ ein Maximum aufweisen.

f) Die Oberflächenspannung und die „molekulare" Oberflächenspannung der Mischungen.

Tabelle 7. Die Oberflächenspannung γ^{25} und ΔE^{25}.
($E = \gamma \cdot V^{2/3}$; $\Delta E = E_{exp} - E_{add}$).

x_{Ch}	0,000	0,112	0,297	0,482	0,700	0,890	1,000
γ^{25}	35,50	37,70	40,00	41,64	42,95	43,75	44,25
ΔE^{25}	0	+ 23,1	+ 33,8	+ 33,1	+ 22,5	+ 7,2	0

Die γ^{25}-x-Kurve ist im gesamten Konzentrationsbereich *überadditiv*; die ΔE-Werte sind es ebenfalls, mit einem Maximum bei $x_{Ch} \simeq 0{,}35$.

g) Die Viskosität der Mischungen.

Tabelle 8. Die Viskosität bei 0°, 25° und 40° C.

x_{Ch}	0,000	0,112	0,218	0,297	0,482	0,700	0,890	1,000
η^0	90,15	134,8	180,8	201,5	120,8	26,18	11,34	7,520
η^{25}	13,27	17,78		23,91	18,85	8,100	4,520	3,520
η^{40}	6,200	8,050		10,37	8,840	4,920	3,150	2,680

m-Kresol hat — wie aus seiner Struktur als assoziierte Flüssigkeit zu erwarten — einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten der Viskosität.

Wie Abb. 2 zeigt, tritt in den Mischungen bei 0° C ein sehr steiles Maximum ($x_{Ch} \simeq 0{,}32$) auf, das sich mit steigender Temperatur — besonders im Verhältnis zum reinen Chinolin — auffällig rasch verflacht und etwas in das Chinolin-reichere Gebiet verschiebt (analog ΔH_{max} und ΔV_{max}). Im Chinolin-reichen Gebiet ist bei 0° C die Kurve deutlich unteradditiv, mit steigender Temperatur wird sie auch hier schwach überadditiv. Das ausgeprägte Maximum bei tiefen Temperaturen deutet auf die Bildung größerer Molekülkomplexe hin, die bei höherer Temperatur teilweise zerfallen. Offenbar entspricht die Struktur dieser Aggregate nicht der Anordnung eines stabilen Kristallgitters, denn — wie später (siehe S. 269) ausgeführt — läßt sich in nichtverdünnten Lösungen des Systems auch mit drastischen Mitteln keine Kristallisation erzwingen, die im Mittelgebiet allein schon durch das hohe Zähigkeitsmaximum sicherlich sehr erschwert wird.

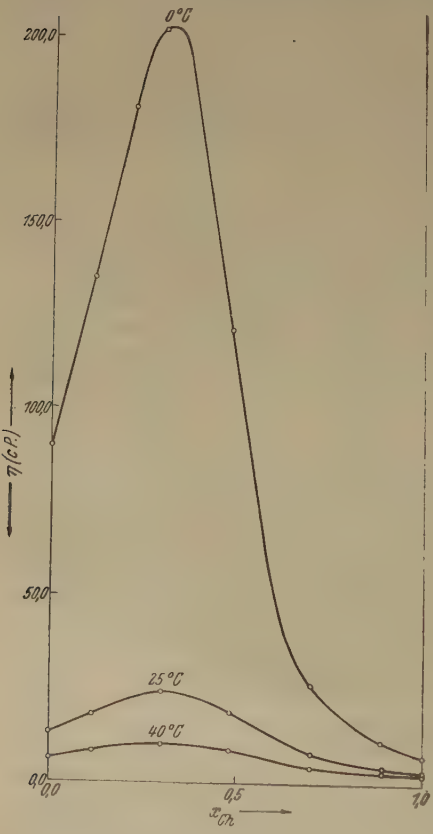


Abb. 2. Die Viskosität bei 0°, 25° und 40° C.

h) Die Siedepunkte der Mischungen.

Tabelle 9. Die Siedepunkte der Mischungen.

x_{Ch}	0,000	0,112	0,297	0,482	0,700	0,890	1,000
T_s (° C)	202	207	218	228	233	235	236

Die gesamte Siedekurve ist — wie zu erwarten — *überadditiv*.

i) Die Lichtabsorption der Mischungen im sichtbaren Wellenbereich.

Kurz nach der Bereitung von Mischungen zwischen $x_{Ch} = 0{,}1$ und 0,5 verfärben sich diese deutlich grün, mit einem Maximum der Farbintensität bei $x_{Ch} \simeq 0{,}3$; die frisch bereiteten Reinstoffe sind farblos, erst später werden sie schwach gelblich. Bei längerem Stehen — ohne oder unter Luftabschluß — verstärkte sich auch die Farbtiefe der Mischungen.

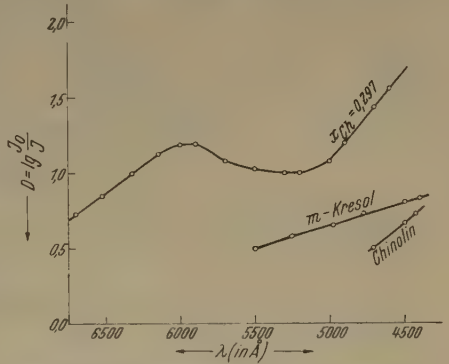


Abb. 3. Die Lichtabsorption der Reinstoffe und der Mischung $x_{Ch} = 0{,}297$ im Sichtbaren; aufgetragen die Extinktionen der Reinstoffe und der Mischung für die Schichtdicke 20 mm.

Abb. 3 zeigt die Entstehung einer neuen Bande in der Mischung mit einem Maximum im Orange (zirka 5950 Å), einem Minimum im Grünen (5300 Å) bei im allgemeinen stark erhöhter Extinktion. Die Bildung der unter g) erwähnten Komplexe greift also offenbar ziemlich tief in die Elektronensysteme der beteiligten Moleküle ein.

k) Die Lichtabsorption der Reinstoffe und Mischungen im ultraroten Spektralbereich.

Tabelle 10. Lage und Stärke der Absorptionsmaxima zwischen 3 μ und 15 μ von schmelzpunktsreinem *Chinolin*.

(Erl.: sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; schw = schwach; sschw = sehr schwach.)

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
3.25	st	6,62	st	8,35	m	11,53	m
4.17	sschw	6,95	st	8,74	st	12,38	sst
5,14	m	7,15	st	8,91	st	12,70	sst
5,50	schw	7,26	st	9,10	m	13,15	st
5,69	schw	7,58	st	9,67	st	13,51	st
5.89	m	7,82	m	9,85	m	14,67	m
6,14	st	7,92	m	10,18	m		
6,23	st	8,07	m	10,46	m		
6,34	st	8,18	m	10,63	st		

Abb. 4 und Tabelle 10 zeigt das UR-Spektrum von schmelzpunktsreinem *Chinolin*, Abb. 5 und Tabelle 11 das von schmelzpunktsreinem *m-Kresol*.

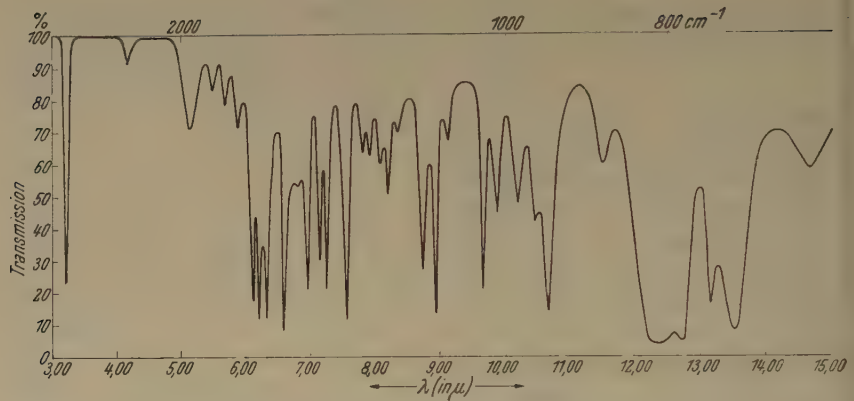


Abb. 4. Ultrarot-Transmissionsspektrum von Chinolin.
(Zimmertemperatur; NaCl-Prisma; Schichtdicke: 0,025 mm; automatische Spaltvergrößerung.)

Tabelle 11. Lage und Stärke der Absorptionsmaxima zwischen 3 μ und 15 μ von schmelzpunktsreinem *m-Kresol*.
(Intensitätsangaben wie bei Tabelle 10.)

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
3,00	sst	4,80	sschw	8,62	sst	11,72	st
3,29	st	5,20	schw	9,20	st	12,93	sst
3,43	st	6,23	sst	9,60	m	13,63	st
3,50	m	6,42	st	9,97	st	14,48	st
3,62	schw	6,76	sst	10,33	m		
3,89	schw	7,46	sst	10,79	sst		
4,03	schw	7,81	sst	11,37	st		

Die — hier aus Platzersparnis nicht wiedergegebenen — deutlichsten *Abweichungen* der Mischungsspektren von der *Additivität* liegen:

a) im Bereich der *X-H*-Dehnfrequenzen ($\lambda = 2{,}7 - 4{,}3\,\mu$) und

b) im Auftreten einer scharfen, mittelstarken Bande bei $\lambda = 10{,}55\,\mu$ an Stelle der Chinolinbanden bei $\lambda = 10{,}46\,\mu$ und $\lambda = 10{,}63\,\mu$.

Wir diskutieren hier nur den Befund a. Zwischen 2,7 und 4,3 μ besitzt unser reines Chinolinpräparat nur *eine scharfe Bande* bei $\lambda = 3{,}25\,\mu$, die der aromatischen CH-Dehnung zuzuordnen ist. Unser m-Kresol zeigt hingegen eine ziemlich *breite Bande*, die sich von 2,7 μ bis 4,1 μ erstreckt, mit ihrem Maximum bei 3,0 μ. Dieses Absorptionsgebiet dürfte den durch Ausbildung von H-Brücken verschobenen OH-Dehnfrequenzen zuzuordnen sein[10].

[10] *J. Errera*, Helv. chim. Acta **20**, 1373 (1937).

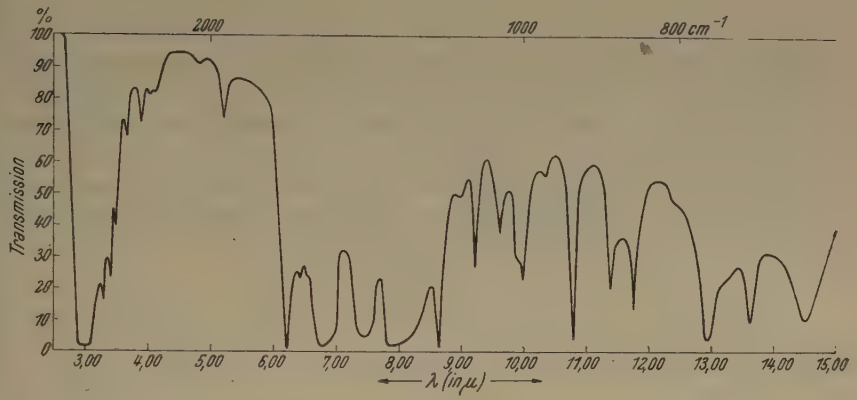


Abb. 5. Ultrarot-Transmissionsspektrum von meta-Kresol.
(Zimmertemperatur; NaCl-Prisma; Schichtdicke: 0,025 mm; automatische Spaltvergrößerung.)

Wie Abb. 6 zeigt, erscheint — schon bei $x_{Ch} = 0{,}174$ sehr merklich, bei $x_{Ch} = 0{,}327$ nur wenig stärker — die 3,0-μ-Kresolbande nach längeren Wellen verbreitert und außerdem zwischen 3,4 und 4,3 μ wesentlich intensiver; der Effekt ist bei $x_{Ch} = 0{,}515$ deutlich noch stärker, klingt bei $x_{Ch} = 0{,}746$ aber bereits stark ab. Dies spricht für die Ausbildung einer neuen, breiten Absorptionsbande zwischen 3,2 und 4,3 μ, mit Maximum etwa bei 3,8 μ. Ein Auftragen der Transmissionen bei einzelnen Wellenlängen als Funktion von x läßt erkennen, daß die neue Bande etwa für $x \simeq 0{,}38$ am stärksten ist. Da festgestellt wurde, daß die durch H-Brückenbildung verschobenen NH-Dehnfrequenzen im Bereich

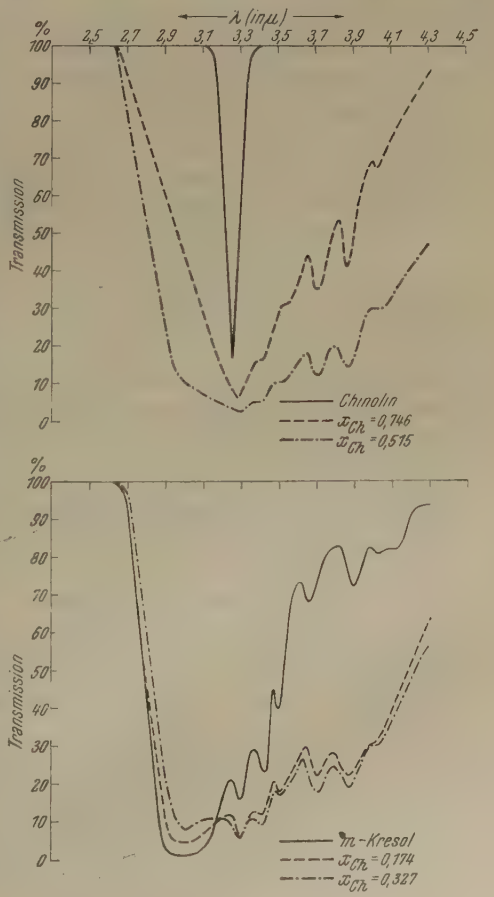
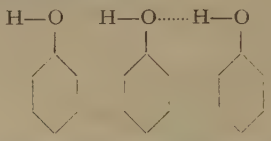


Abb. 6. Ultrarot-Absorption der Reinstoffe und von 4 Mischungen im Bereich 2,7—4,5 μ.

3,0 bis 5,0 μ liegen[11], kann man die von uns angenommene neue Absorptionsbande auf die Ausbildung von N—H-Brücken zurückführen.

Eine N—H-Brückenbildung würde der Funktion von *Chinolin* als Protonenakzeptor (Akzeptorbase) und der von *m-Kresol* als Protonendonator (Donorsäure)[12] entsprechen.

Beim *m-Kresol* muß aber auch die Eigenassoziation und deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden, herrührend von intermolekularen H-Brückenbildungen[13]:



Trifft dies zu, so besitzt jedes Kresol-Kettenassoziat nur *ein* reaktionsfähiges, nämlich das endständige H-Atom, das mit dem N-Atom des Chinolins H-Brücken bilden kann. Es sei jedoch bemerkt, daß zwischen einer schwach angedeuteten H-Bindung und einer typischen Salzbildung, das heißt dem vollständigen Übertritt des Protons zum N, alle Übergänge möglich sind. Dieses Bild steht in gutem Einklang mit den Viskositäten der Mischungen und ihrer Temperaturabhängigkeit.

Zu ähnlichen Ergebnissen führten auch die Messungen von *M. Freymann*[14] über die Intensität der zweiten Oberschwingung der scharfen, unverschobenen OH-Bande bei 9674 Å in binären Mischungen von Aminen und Alkoholen bzw. Phenolen. Der Vergleich in Tetrachlorkohlenstoff zeigte eine Herabsetzung der Intensität der Bande mit steigender Aminkonzentration, die schließlich bei Zusammensetzungen, die im allgemeinen dem molekularen Verhältnis 1 Amin/2 Alkohol, bzw. 2 Phenol (das heißt $x_{\text{Amin}} = 0{,}33$) entsprachen, zum *gänzlichen Verschwinden* dieser Bande führte. Bei dieser, für die jeweilige Temperatur charakteristischen Konzentration sind offenbar alle freien OH-Gruppen an Amin gebunden. Eine Temperaturerhöhung bedingt eine Herabsetzung des mittleren Assoziationsgrades des Alkohols bzw. Phenols. Demnach sollte die für eine tiefere Temperatur charakteristische Aminkonzentration zur völligen Abbindung sämtlicher freien OH-Gruppen nicht mehr ausreichen, womit das Wiederauftreten der OH-Bande (9674 Å) bei 78° erklärt werden kann.

l) Die Abkühlungskurven der Reinstoffe und das Zustandsdiagramm.

Schon die beiden reinen Substanzen konnten *nur durch Impfen* (Zeitpunkt in Abb. 7 mit „*J*“ bezeichnet) zur Kristallisation gebracht werden, haben also eine geringe Keimbildungsgeschwindigkeit.

[11] *W. Gordy*, J. chem. Physics **7**, 162 (1937). — *V. Z. Williams*, Rev. sci. Instruments **19**, 143 (1948). — *H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson* und *J. R. Dangl*, Infrared Determination of Organic Structures, S. 6. New York. 1949

[12] *L. Ebert* und *N. Konopik*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 184 (1949).

[13] *R. Brill*, Z. Elektrochem. **50**, 50 (1944).

[14] *M. Freymann*, C. R. Acad. Sci. Paris **204**, 261 (1937).

Trotz der verschiedensten Versuche (Impfen; Versuch des Züchtens von Kristallkeimen im Temperaturgefälle nach der Methode von *G. Tamann*[15] während 10 Wochen) gelang es nicht, Mischungen in dem breiten Konzentrationsbereich zwischen $x_{Ch} = 0{,}1$ und 0,87 zum Auskristallisieren zu bringen. Die Mischungen wurden beim Abkühlen derart zäh, daß wegen Bruchgefahr der Rührer abgestellt werden mußte, erstarrten dann glasartig und zeigten niemals spontane Kristallisation.

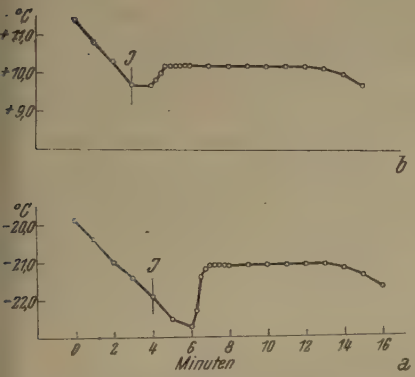


Abb. 7. Die Abkühlungskurve des reinen *Chinolin* (a) und des reinen *m-Kresol* (b).

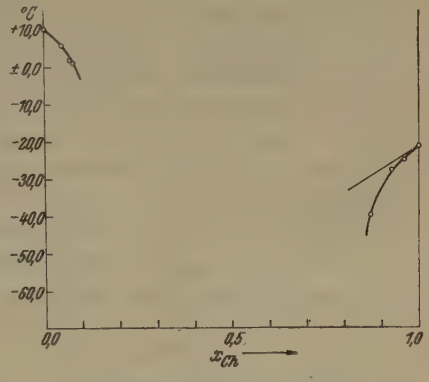


Abb. 8. Das Zustandsdiagramm. (Für die theoretische Grenztangente des m-Kresol fehlen genügend zuverlässige Messungen.)

Auch *A. Bramley*[1] konnte bei dem ähnlichen System Pyridin—m-Kresol im mittleren Konzentrationsgebiet keine Kristallisation erzwingen.

Die in den Randkonzentrationen gefundenen Erstarrungspunkte (siehe Abb. 8) verlaufen gegen die Abszissenachse sehr stark konkav; ihre starke Abweichung von der theoretischen Grenztangente entspricht der stark negativen Abweichung des Systems vom idealen Verhalten. Ob das Nichtauftreten kristallisierter Verbindungsphasen nur in der von vornherein geringen Keimbildungsgeschwindigkeit, bei den Mischungen noch begünstigt durch die große Zähigkeit, begründet ist, oder ob es in diesem überhaupt keine Kristallphasen gibt, die stabiler sind als das organische Glas, kann aus dem vorliegenden Material nicht entschieden werden.

Herrn Prof. *L. Ebert* möchten wir für seine, diese Arbeit stets fördernde Kritik ergebenst danken.

Zusammenfassung.

Es wurde das stark negative System *Chinolin—m-Kresol* eingehend untersucht.

[15] Z. anorg. allg. Chem. 87, 248 (1914).

Die maximale Mischungsenthalpie bei 25° C beträgt —1880 cal/Mol M, und nimmt mit steigender Temperatur ab. Es tritt Volumskontraktion auf. Die Viskosität zeigt bei 0° C ein sehr steiles Maximum, das mit steigender Temperatur sich stark erniedrigt. Dieses Viskositätsverhalten spricht für die Ausbildung größerer Molekülkomplexe bei niederen Temperaturen. Die an sich farblosen Reinstoffe zeigen in ihren Mischungen eine Farbvertiefung (grün), die bei der Konzentration 1 Chinolin : 2 m-Kresol maximal ist. Die Ultrarotabsorption der Mischungen zeigt das Auftreten einer neuen, starken, breiten Bande zwischen 3,2 und 4,3 μ, die der Ausbildung von N—H-Brücken zugeordnet wird. Außer an den Randkonzentrationen läßt sich keine Kristallisation der Mischungen erzwingen; die Keimbildung eventuell möglicher kristallisierter Phasen — noch erschwert durch die bei niederen Temperaturen sehr hohe Viskosität — ist also sicher äußerst gering; die Frage, ob überhaupt keine kristallisierte Verbindung stabil ist, sondern nur die Kristallphasen der Reinstoffe, muß noch offen bleiben. Die Systeme zwischen 10 und 85% Chinolin verhalten sich praktisch jedenfalls schon bei leicht erreichbaren Temperaturen wie ein organisches (Misch-) Glas.

Über ein Antigen von Brucella abortus Bang.

(2. Mitteilung.)

Von

L. Schmid und **H. Michl.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Sept. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jän. 1951.)

In der 1. Mitteilung[1] wurde durch Elektrophoreseversuche die Einheitlichkeit des zur Untersuchung verwendeten Materials (sogenannter Hitzeextrakt) — soweit dies aus solchen Versuchen überhaupt gefolgert werden darf — erwiesen. Im folgenden soll aufgezeigt werden, aus welchen Bausteinen das Antigen zusammengesetzt ist und wie diese nachgewiesen werden konnten. Während über die stickstoffhaltigen Komponenten in einer gesonderten Mitteilung berichtet wird, ist nachstehend überwiegend von den Kohlehydraten des Antigens die Rede. Als Untersuchungsmaterial diente wieder der Hitzeextrakt.

Schon die ersten Versuche ließen erkennen, daß man es weder mit einem lipoidhaltigen Stoff, noch mit einem reinen Polypeptid zu tun hatte. Vielmehr zeigten bereits qualitative Zuckerreaktionen eindeutig, daß ein recht beachtlicher Kohlehydratanteil am Aufbau beteiligt ist. Und zwar ließen die Reaktionen nach *Schiff*, *Bial*, mit Naphthoresorcin und Phloroglucin[2], die alle auch spektralanalytisch ausgewertet wurden, auf das Vorliegen von *Pentosen* im allgemeinen schließen. Negativ verliefen dagegen die Reaktionen auf Uronsäuren mit Naphthoresorcin[2], die *Dische*-Reaktion auf Desoxypentosen[3], die nach *Rosenthaler*[4] auf Methylpentosen, sowie Reaktionen auf Inosit[5] und Ketosen[6].

---

[1] *L. Schmid, H. Michl* und *G. Zwettler*, Mh. Chem. **81**, 198 (1950).
[2] *Van der Haar*, Monosaccharide und Aldehydsäuren. Berlin. 1920.
[3] *Z. Dische*, Mikrochem. **8**, 4 (1930).
[4] *L. Rosenthaler*, Z. analyt. Chem. **48**, 165 (1909).
[5] *E. Salkowski*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **69**, 478 (1910).
[6] *F. Weehuizen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **37**, 302 (1918).

Mit Sicherheit konnte aber auch auf *Hexosen* geschlossen werden, wie der Verlauf der Reaktion nach *Dische*[7], sowie die Proben mit Guanidin-Zinnchlorür, Harnstoff-Zinnchlorür[8] und mit Gallussäure[9] ergaben, welche ebenfalls spektralanalytisch ausgewertet wurden.

Man darf daraus aber nicht folgern, daß die nachgewiesenen Pentosen und Hexosen als freie Monosaccharide im Antigen vorliegen. Das läßt sich auf verschiedene Weise zeigen, z. B. durch eine nur geringe Dialysiergeschwindigkeit, durch das mangelnde Reduktionsvermögen, sowie auch durch das Ausbleiben von Farbreaktionen unter milden Bedingungen.

Die weitere Frage war nun:

1. Liegt im Antigen ein nur aus Pentosen bzw. nur aus Hexosen oder ein aus beiden gemeinsam aufgebautes Polysaccharid vor?

2. Ist in das Antigen eine Pentosenphosphorsäure als Bestandteil einer Nukleinsäure eingebaut?

Mit der Möglichkeit des Vorliegens eines pentosehaltigen Polysaccharids mußte man rechnen, da ja solche bereits von *Penell, Huddleson* und Mitarbeitern[10] in Brucellenantigenen wahrscheinlich gemacht wurden. Zur Beantwortung dieser Frage brauchte man einen Weg, der es ermöglicht, ein Polysaccharid schonend von den stickstoffhaltigen Bestandteilen des Antigens abzutrennen. Es scheint dies zunächst im Hinblick auf die elektrophoretische Einheitlichkeit wenig aussichtsreich. Man muß aber bedenken, daß die im folgenden angeführten Extraktions- und Fällungsmethoden einem wenn auch milden chemischen Eingriff gleichkommen und daher eine Spaltung des als eine Art Symplex aufzufassenden „Antigenmoleküls" in valenzmäßig definiertere Verbindungen erwarten lassen.

Tatsächlich gelang es nach einer Reihe von Versuchen, wie Zerschäumen[11], Ausschütteln mit Butanol-Chloroform[12], Chromatographieren, Extraktion mit Glykolen[13], mit Phenol, mit Methyl- oder Äthylalkohol, Fällung mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Uranylazetat, Quecksilberazetat und kolloidalem Zinkhydroxyd, mit einem kombinierten Verfahren, und zwar einer Bleiazetat- und Phosphorwolframsäurefällung, eine wenn auch nicht quantitative Trennung von Polysaccharid und stickstoffhaltigen Verbindungen zu erreichen. Energischere Einwirkung als die mit den oben genannten Reagenzien

---

[7] *Z. Dische*, Mikrochem. **7**, 36 (1929).
[8] *J. H. Foulger*, J. biol. Chemistry **99**, 207 (1932).
[9] *E. Chierici*, Chem. Zbl. **1931 II**, 96.
[10] *R. P. Pennel* und *F. I. Huddleson*, J. Bacteriol. **33**, 42 (1937).
[11] *G. Hesse*, Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium. Berlin. 1943.
[12] *M. G. Sevag*, E. P. 481924 (1935).
[13] *W. T. J. Morgan*, Biochemic. J. **31**, 2003 (1937).

schien wegen der Gefahr einer tiefergehenden Veränderung nicht ratsam. Im Versuchsteil ist ein Schema dieses Trennungsganges angegeben. Die einzelnen Fraktionen sind dort beziffert; die gleiche Bezifferung wird auch im folgenden verwendet.

Wenn durch die kombinierte Bleiazetat- und Phosphorwolframsäurefällung zwar nur eine partielle Abtrennung des Polysaccharids zu erzielen war, so konnte doch eindeutig bewiesen werden, daß das abgetrennte Polysaccharid VII auch nicht die Spur einer Pentose enthielt. Es mußte somit die ursprünglich nachgewiesene Pentose in der Bleiazetat- I bzw. Phosphorwolframsäurefällung V enthalten sein. Tatsächlich gelang es, nach Zerlegung der Bleiazetatfällung I mit Schwefelsäure, Filtrieren und Wiederausfällen mit Alkohol in der alkohol. Mutterlauge die Pentose III wie folgt nachzuweisen:

Die alkohol. Lösung, Filtrat von II, wurde zwecks Abtrennung der Schwefelsäure mit Bariumkarbonat versetzt und zur Trockene gebracht. Durch Behandeln des Abdampfrückstandes mit warmem Wasser konnte daraus eine kristallisierte Substanz III isoliert werden. Diese erwies sich aus folgenden Gründen als Bariumsalz einer Pentosenphosphorsäure, und zwar der Ribose-5-phosphorsäure:

1. Sie enthielt 6,75% Phosphor in organischer Bindung, was bei einem Kristallwassergehalt von $5^1/_2\,H_2O$ — das Ba-Salz der Ribose-5-phosphorsäure kristallisiert mit diesem Wassergehalt[14] — in guter Übereinstimmung mit dem für eine Pentosenphosphorsäure errechneten Wert ist.

2. Aus dem Reduktionswert ergab sich ein Pentosengehalt, der mit dem errechneten gut übereinstimmt.

3. Die quantitative photometrische Auswertung der bei der *Bial*-Reaktion auftretenden blauen Farbe (Absorptionsverlauf im Sichtbaren, siehe Abb. 1) spricht für eine Ribose-5-phosphorsäure. Hierzu wurde, da keine Vergleichssubstanz zur Verfügung stand, das Extinktionsvermögen obiger Substanz bei der *Bial*-Reaktion mit dem einer äquivalenten Menge Arabinose verglichen. Bei 6100 Å ergab sie eine 2,21mal so große Extinktion wie die Arabinose; dies stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Wert[15] von 2,19 sehr gut überein. Zum Vergleich sei erwähnt, daß Ribose-3-phosphorsäure, welche als einzige von den sonst noch möglichen Pentosenphosphorsäuren in Naturstoffen bisher noch nachgewiesen worden ist[16], nur eine 1,15mal so große Extinktion gibt.

4. Bei der Oxydation mit Brom mußte eine Ribose-5-phosphorsäure

---

[14] *P. A. Levene* und *W. A. Jacobs*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 749 (1911).

[15] *H. K. Barrenscheen* und *A. Peham*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **272**, 81 (1942). — *T. Valyi-Nágy*, Z. Vitamin-, Hormon-, Fermentforsch. **1**, 279 (1948).

[16] *A. M. Michelson* und *A. R. Todd*, J. chem. Soc. London **1949**, 2476.

eine 5-Phosphoribonsäure ergeben. Eine Ribose-3-phosphorsäure würde eine am C-Atom 3 phosphorylierte Trioxyglutarsäure bilden. In unserem Fall gab das Oxydationsprodukt mit Cu-Ionen einen blauen Komplex, was also auf benachbarte Hydroxylgruppen, wie im Fall der 5-Phosphoribonsäure, schließen läßt[17].

5. Bei der Hydrolyse ließ sich die Phosphorsäure nur schwer abspalten. Bei nicht am Kohlenstoffatom 5 phosphorylierten Pentosenphosphorsäuren erfolgt die Verseifung im allgemeinen viel leichter[18].

6. Nicht unerwähnt soll eine Zufallsbeobachtung bleiben, der wir den Nachweis freier Ribose verdanken. Es gelang nämlich, aus einem jahrelang aufbewahrten Hitzeextrakt, der noch Agglutinationshemmung zeigte, Ribose als Bromphenylhydrazon zu isolieren (Zersp. 164°).

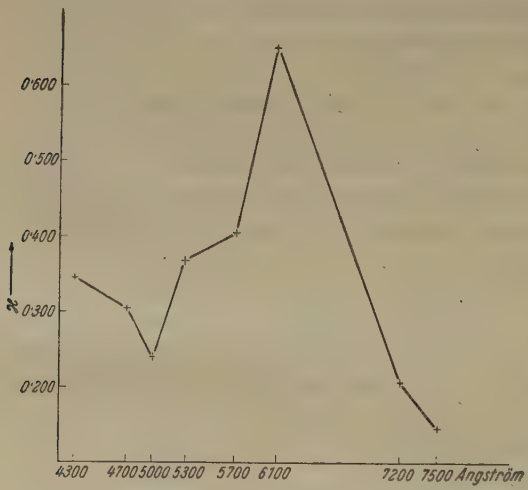


Abb. 1.

Naheliegend war nun die Annahme, daß die Ribose in einem *Nuclein*säureverband vorlag. In diesem Falle sollte aber auch eine Purin- oder Pyrimidinkomponente im Antigen enthalten sein, wofür bis jetzt noch kein *direkter* Beweis vorhanden war. Zur Prüfung auf diese Stoffklasse wurden daher 100 mg Antigen hydrolysiert und in Anlehnung an den von *Hoppe-Seyler* und *Thierfelder* beschriebenen Gang[19] aufgearbeitet. Nach diesem Verfahren konnte Adenin in Form des Pikrats kristallisiert erhalten werden; sein Zersp. lag bei 283°.

In der Mutterlauge des Adeninpikrats wurde Hypoxanthin gefunden. Seine Isolierung gelang in der Form des Silber-Hypoxanthinpikrats, als welches es auch zur Analyse gebracht wurde. Xanthin, Guanin, Cytosin, Uracil und Thymin waren nicht nachzuweisen. Mit dem Nachweis des Adenins bzw. Hypoxanthins war jetzt auch der Hinweis gegeben, wie die Pentose in das Antigen eingebaut ist; nämlich im Sinne einer Nucleinsäure, im besonderen einer Ribonucleinsäure.

---

[17] *R. Klimek* und *J. K. Parnas*, Biochem. Z. **252**, 392 (1932).

[18] *P. A. Levene* und *S. A. Harris*, J. biol. Chemistry **95**, 755 (1932).

[19] *Hoppe-Seyler* und *Thierfelder*, Handbuch der physiologischen und pathologischen Analyse, S. 875. Berlin. 1924.

Durch die kombinierte Bleiazetat-Phosphorwolframsäurefällung war es nun gelungen, aus dem Antigen eine pentosenhaltige Fraktion III abzutrennen, die frei von Hexosen war. Darüber hinaus wurde erreicht, daß die hexosenhaltige Fraktion frei von Pentosen zu gewinnen war. Die Hexosenfraktion VII war im Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung V anzutreffen, aus der sie durch Alkoholfällung isoliert werden konnte.

Folgende Punkte sprachen dafür, daß man es mit einem *Hexosen-polysaccharid* zu tun hatte:

1. Die Farbreaktionen auf Hexosen waren positiv.

2. Die Elementarzusammensetzung entsprach der eines Polysaccharids.

3. Bei der *Bial*-Reaktion wurde nur eine Braunfärbung beobachtet; ihre photometrische Auswertung — siehe Abb. 2 — ließ kein Anzeichen des für Pentosen so charakteristischen Maximums bei 6100 Å erkennen.

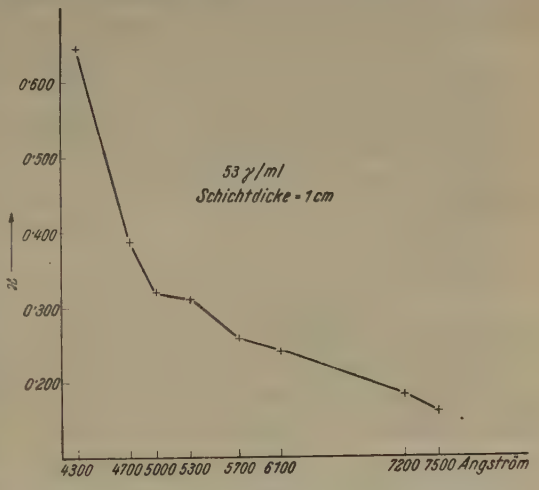


Abb. 2.

4. Durch Hydrolyse entstand aus der ursprünglich nicht reduzierenden Substanz ein rechtsdrehendes, reduzierendes Produkt, welches als Glukose identifiziert werden konnte.

Das Polysaccharid selbst bildete eine weiße, pulvrige Masse. Beim Erhitzen trat ungefähr ab 160° Gelbfärbung auf, bei weiterem Erhitzen wurde die Substanz dunkel und zersetzte sich schließlich bei 230°. Sie ist geruch- und geschmacklos. In Wasser löste sie sich ausgesprochen leicht, nicht löslich war sie in 90%igem Alkohol und in organischen Lösungsmitteln. In wäßriger Lösung zeigte das Polysaccharid keine optische Aktivität, obwohl Lösungen bis zu einer Konzentration von 10% zur Messung verwendet wurden. Ein Aschegehalt von 1,2% ließ sich weder durch wiederholtes Umfällen, noch durch Dialyse abtrennen, da das Kohlehydrat auch durch feinporige Membranen leicht hindurchtrat.

Der Diffusionskoeffizient einer 0,1%igen Lösung lag bei 0,228 cm^2/Tag bei einer Temperatur von 15°. Nach der *Oeholm*schen Gleichung $(D\sqrt{M} = 7{,}15)$[20] errechnete sich daraus ein Teilchengewicht von zirka

[20] Vgl. *A. Eucken*, Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II, S. 1066. Leipzig. 1944.

1000. Diese Teilchengröße entspricht ungefähr der eines Hexasaccharids einer Hexose.

Das an sich nicht reduzierende Kohlehydrat ist durch verdünnte Säuren hydrolysierbar. Bei Verwendung von 0,72 n Schwefelsäure ist bei 100° nach 1 Std. vollständige Hydrolyse eingetreten. Die quantitative Auswertung der Hydrolysengeschwindigkeit unter den angeführten Bedingungen ergab eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $6{,}6 \cdot 10^{-2}$.

Als Hydrolysenprodukt resultierte ausschließlich Glukose, wie aus den folgenden Ergebnissen geschlossen werden kann:

1. Schmp. und Mischschmp. des isolierten Hydrolysenproduktes mit Glukose liegen bei 145°.

2. Das Phenylosazon zeigt einen Zersp. von 207° und einen Mischschmp. (u. Zers.) mit Glukosazon von 207°.

3. Die spezif. Drehung lag bei 54° in wäßriger Lösung und bei einer Temperatur von 20°.

4. Papierchromatogramme, die mit Verwendung verschiedener beweglicher Phasen durchgeführt wurden, zeigten ausschließlich Glukose.

5. Das Polysaccharid wird von Hefe nicht angegriffen, das Monosaccharid ist vergärbar.

Während die Pentose in der Form des Bariumsalzes der Ribose-5-phosphorsäure(III) und das Polysaccharid VII aus den Filtraten der Bleiazetatfällung in Substanz isoliert werden konnten, ist das gleiche am Polysaccharid, das in die Bleifällung II mitgegangen war, nicht gelungen, zumindest war dies nicht auf Grund verschiedener Löslichkeiten bzw. Fällbarkeiten zu erreichen.

Es blieb also nichts anderes übrig, als den gesamten Bleiniederschlag zu hydrolysieren, wobei auch das Polysaccharid zu einem Monosaccharid mitverseift wurde. Dieses konnte als Glukose identifiziert werden (Osazon und Papierchromatogramm).

Bemerkenswert ist, daß das Antigen nach Abtrennen des nicht fällbaren Polysaccharids ein völlig geändertes Verhalten hinsichtlich seiner Löslichkeit zeigt. Während es im Verband mit dem nicht fällbaren Polysaccharid leicht 2%ige Lösungen gibt, wird es nach Abtrennen desselben wasserunlöslich.

Zum Schluß ist noch auf eine Bemerkung von *Pennel* und *Huddleson*[21] einzugehen. Die genannten Autoren fanden in einem *Bang*-Antigen, das sie aus einem Trichloressigsäureextrakt aus autolysierten und mit Trypsin verdauten Bakterien hergestellt hatten, azetylierte Aminozucker. Unter dem Eindruck dieses Befundes wurde mit erhöhter Aufmerksamkeit in unserem Antigen nach Aminozuckern gesucht. Wir konnten ***keine***

[21] *R. P. Pennel* und *F. I. Huddleson*, Technical Bulletin 156 of agricultural exp. Station, 1938.

solchen nachweisen. Ebenso sprechen obige Autoren von einem Arabinosevorkommen in ihrem Antigen. Wir konnten in unserem Untersuchungsmaterial als einzige Pentose nur Ribose nachweisen. Möglicherweise ist der Befund obiger Autoren dadurch zustande gekommen, daß sie ihre Angaben aus einem Osazon herleiten, welches doch für Ribose und Arabinose identisch ist.

Experimenteller Teil.

Die Isolierung des Polysaccharids und der Ribose-5-phosphorsäure.

1,5 g Antigen wurden mit 50 ml dest. Wasser versetzt und 2 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen; hierauf wurde vom ungelöst gebliebenen Teil abzentrifugiert.

Die opaleszierende Lösung wurde mit 5 ml 10%iger neutraler Bleiazetatlösung gefällt.

Niederschlag IV getrocknet: 0,218 g.

Niederschlag I: Er wurde mit 0,5%iger Schwefelsäure zerlegt und mit Alkohol gefällt.

Filtrat: Nach Entfernung des Bleis mit Schwefelsäure wurde aus 2%iger Schwefelsäure mit Phosphorwolframsäure gefällt

Niederschlag II: 0,751 g

Nach Versetzen der alkohol. Lösung mit Ba-Karbonat wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasser von 40° ausgelaugt; unlöslich blieb das Ba-Sulfat. Der wasserlösliche Teil fiel bei Alkoholzusatz aus; er wurde nochmals in Wasser gelöst und durch Eindunstenlassen zur Kristallisation gebracht: III

Niederschlag V: Er wird mit Ba-Hydroxyd zersetzt und mit Alkohol gefällt: 30 mg Polypeptid VI

Filtrat wird mit frisch gefälltem Ba-Karbonat von der Schwefelsäure befreit und mit Alkohol gefällt

Fällung VII: 0,25 g rohes Polysaccharid. Es wurde in 5 ml Wasser gelöst, mit verd. Schwefelsäure restliches Ba entfernt und neuerdings mit der 10fachen Alkoholmenge gefällt: 0,2 g Hexosenpolysaccharid VIII

Darstellung des Hitzeextraktes.

Bakterien vom Stamme Brucella abortus *Bang* wurden 8 Tage lang auf Leberagar gezüchtet. Der Rasen wurde mit dest. Wasser und Glasperlen abgespült. Es wurde nun von eventuell mitgerissenen Agarteilchen filtriert und die Bakterien aus dem Filtrat abgeschleudert. Nach 3maligem Waschen mit insgesamt 2,5 l dest. Wasser und Zentrifugieren wurden die Bakterien mit dest. Wasser aufgeschwemmt. Auf eine aus 1,5 m^2 Kulturfläche gewonnene Bakterienmenge kamen 200 ml Wasser zur Verwendung. Die Suspension wurde nunmehr 60 Min. lang auf 80° erwärmt. Die dadurch abgetöteten

und ausgelaugten Bakterien wurden abgeschleudert; die überstehende zellfreie und schwach gelb gefärbte Lösung war der reine Hitzeextrakt. Dieser wurde mit Alkohol bis zu einer Konzentration von 90 Gew.-% versetzt, das ausgefallene Antigen abgeschleudert, dekantiert und getrocknet.

Die Art der Trocknung hatte Einfluß auf die spätere Löslichkeit in Wasser. Je schärfer und länger sie durchgeführt wird, desto ungünstiger werden die Löslichkeitsverhältnisse beeinflußt. Das von uns verwendete, über Silikagel konstant getrocknete Material löste sich nur langsam in dest. Wasser. Eine bei Zimmertemp. gesättigte Lösung, wie sie bei der folgenden Isolierung des Polysaccharids und der Ribose-5-phosphorsäure verwendet wurde, war nach Abschleudern des überschüssigen Bodenkörpers 2,53%ig. Ihr pH lag bei 4,5.

Ribosephosphorsäure.

$C_5H_9O_8PBa \cdot 5^1/_2\, H_2O$: Phosphor nach *Lieb*[22]:

Ber. 6,67. Gef. 6,75.

Reduktionsvermögen nach *Hagedorn-Jensen*[23]:

Ber. 32,4. Gef. 31,5.

Photometrische Auswertung der Bial-Reaktion (Abb. 1). Die Messungen erfolgten in einem *Zeiß*schen Stufenphotometer. Unter den in Abb. 1 und im Text angegebenen Wellenlängen sind die Maxima der Durchlässigkeiten der jeweils verwendeten Spektralfilter zu verstehen. Das Gesamtvolumen war 10 ml, die Konzentration 78 γ/ml (Ba-Salz), die Schichtdicke 1 cm.

Oxydation[24]. 5 mg Ba-Salz wurden in 0,5 ml Wasser gelöst und mit 0,1 ml ges. Bromwasser versetzt. Nach 1tägigem Stehen wurde nochmals 0,1 ml Bromwasser und soviel einer 2 n Sodalösung, als zur Entfärbung des Broms nötig war, hinzugefügt. Nach weiteren 2 Tagen wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, vom Ba-Sulfat abzentrifugiert, noch einen Tag stehen gelassen und dann das überschüssige Brom ausgeschüttelt. Schließlich wurde mit 0,5 ml einer 10%igen Kupfersulfatlösung versetzt und alkalisch gemacht. Beim Vergleich mit einer Blindprobe war eine deutliche Blaufärbung zu beobachten.

Hypoxanthinsilberpikrat. $C_5H_3ON_4Ag \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. N 20,76. Gef. N 20,64.

Bial-Reaktion des Polysaccharids (Abb. 2).
Konzentration: 0 053 mg/ml,
Gesamtvolumen: 6 ml.
Schichtdicke: 1 cm.

Diffusionsversuch. Dieser wurde in enger Anlehnung an die von *Oeholm* beschriebene Methode ausgeführt[25].

Diffusionsdauer: 4,67 Tage. Temperatur: 15°. Konzentration: 1,025 mg/ml Polysaccharid.

---

[22] *H. Lieb* in *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 114. Leipzig und Wien. 1933.

[23] *H. G. Hagedorn* und *B. N. Jensen*, Biochem. Z. **135**, 46 (1923).

[24] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 637 (1893). — *P. A. Levene* und *W. A. Jacobs*, ibid. **44**, 746 (1911). — *H. Kiliani*, ibid. **55**, 81 (1922).

[25] *L. W. Oeholm*, Z. physik. Chem. **50**, 309 (1905).

Die in den verschiedenen Schichten aufgetretenen Konzentrationen bestimmte man auf zweierlei Art:

Im ersten Fall hydrolysierte man die Polysaccharidlösung jeweils 2 Stdn. mit 2%iger Schwefelsäure und titrierte die aufgetretene Zuckermenge nach *Hagedorn-Jensen*[23].

Im zweiten Fall wurde der Polysaccharidgehalt mit der Diphenylaminprobe nach *Dische*[6] bestimmt. Gemessen wurde dabei die Extinktion bei 5300 Å bei einem Gesamtvolumen von 6 ml und einer Schichtdicke von 1 cm.

	mg reduzierende Substanz/ml als Glukose berechnet	Extinktion bei 5300 Å
Konzentration zu Beginn des Versuches	1,07	0,713
Konzentration nach Beendigung des Versuches in 0,96 cm Höhe	0,270	0,182
Konzentration in 2,88 cm Höhe.....	0,026	0,019

Die Berechnung erfolgte nach *Kohlrausch*, Praktische Physik, Bd. I, S. 244, 1943; die Werte für die *Gauß*sche Fehlerfunktion wurden Bd. II, S. 565, entnommen.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Eine Lösung, die 0,775 mg Polysaccharid pro ml enthielt, und 0,72 n an Schwefelsäure war, wurde auf 100° gehalten. Nach je 10 Min. wurde 1 ml entnommen, abgekühlt, neutralisiert und nach *Hagedorn-Jensen* titriert. Aus dem Verbrauch an Oxydationsmittel errechnete sich der Prozentgehalt von Glukose:

Nach	% reduzierender Substanz als Glukose berechnet
0 Min.	0
10 „	50,8
20 „	78,9
30 „	88,9
40 „	93,8
50 „	100
65 „	104

Die Berechnung erfolgte nach *J. Eggert*, Lehrbuch der physikalischen Chemie, S. 579, 1944.

Papierchromatogramm. Filtrierpapier: *Schleicher* und *Schüll* 602 hart. Versuchsdauer: 3 Tage aufsteigend. Bewegliche Phasen: Butanol : Wasser : Eisessig gleich 4 : 5 : 1[26], Äthanol : Wasser : Butanol[27] gleich 1 : 5 : 4 unter Zusatz von NH_3; Entwicklung: saures Anilinphthalat[28].

---

[26] *S. M. Partridge* und *R. G. Westall*, Biochemic. J. **42**, 238 (1948).

[27] *E. L. Hirst, L. Hough* und *J. K. N. Jones*, J. chem. Soc. London **1949**, 928.

[28] *S. M. Partridge*, Nature (London) **164**, 443 (1949).

Zur Kenntnis des Jodbromids II[1]. Die Reaktionen verschiedener Elemente mit geschmolzenem Jodbromid.

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 14. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Über die Reaktionsweisen des Jodbromids mit Elementen liegen nur wenige Angaben vor. *Bruner* und *Bekier*[2] beobachteten, daß sich Silber in geschmolzenem Jodbromid rasch mit einer Schicht von unlöslichem Silberbromid bedeckt, die das Metall vor weiterem Angriff schützt. *Besson*[3] erkannte die Reaktionsträgheit von geschmolzenem Jodbromid mit amorphem Bor, beobachtete aber Reaktion unter Jodbildung beim Aufdestillieren von Jodbromid auf erhitztes Bor. Wasserstoff soll nach *Müller*[4] Spaltung der Interhalogenverbindung in Jod- und Bromwasserstoff hervorrufen können, doch steht ein eingehendes Studium auch dieser Reaktion noch aus. Außerdem ist bekannt, daß Platinblech gegenüber geschmolzenem Jodbromid so widerstandsfähig ist, daß es zu Leitfähigkeitsmessungen verwendet wurde[1, 2].

Im Verlaufe von Untersuchungen über das Reaktionsvermögen von Interhalogenverbindungen[5] wurde das Verhalten verschiedener Elemente in geschmolzenem Jodbromid unter gleichartigen Bedingungen studiert. Es zeigte sich dabei, daß, wie alle bisher untersuchten Interhalogenverbindungen[5, 6], auch Jodbromid mit zahlreichen Elementen oft recht heftig reagiert, wobei stets der negative Bestandteil des Reaktanten zur Oxydation des betreffenden Elementes unter Halogenidbildung verwendet wird, während dessen positiver Bestandteil in elementarer

[1] Abh. I: *V. Gutmann*, Mh. Chem. **82**, 156 (1951).
[2] *L. Bruner* und *E. Bekier*, Z. Elektrochem. **18**, 370 (1912).
[3] *A. Besson*, C. R. Acad. Sci. Paris **112**, 1315 (1891).
[4] *W. Müller*, Z. physik. Chem., Abt. A **123**, 22 (1926).
[5] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
[6] *V. Gutmann*, Angew. Chem. **62**, 312 (1950); *A. G. Sharpe*, Quart. Rev. London **4**, 120 (1950).

Form zur Abscheidung gelangt. Bromtrifluorid ist z. B. ein ausgezeichnetes Fluorierungsmittel[6], und obwohl über den Mechanismus der Fluorierungen noch keine Untersuchungen vorliegen, so steht die Entwicklung von elementarem Brom bei der Reaktion mit zahlreichen Elementen, auf die Bromtrifluorid ausschließlich fluorierend wirkt, ohne Zweifel fest. Man darf vielleicht, ohne einer eingehenderen Untersuchung vorgreifen zu wollen, annehmen, daß zunächst Metallfluorid und Brommonofluorid entstehen. Letzteres disproportioniert leicht[7] in freies Brom und stabileres Bromtrifluorid. Als Beispiel diene die folgende Reaktion[8]:

$$3\ BrF_3 + Mo \rightarrow MoF_6 + 3\ BrF$$

$$3\ BrF \rightleftharpoons Br_2 + BrF_3$$

$$2\ BrF_3 + Mo = MoF_6 + Br_2$$

Beim Jodmonochlorid wird bei der Chlorierung der Elemente Jod in elementarer Form abgeschieden[5, 9]:

$$n\ JCl + Me = MeCl_n + {}^n/_2\ J_2.$$

Es zeigt sich nun, daß die mit Jodbromid erfolgenden Reaktionen ebenso den erwarteten Verlauf nehmen:

$$n\ JBr + Me = MeBr_n + {}^n/_2\ J_2.$$

Hierin zeigt sich erneut die Ähnlichkeit der in geschmolzenem Jodbromid verlaufenden Reaktionen mit zahlreichen anderen ionisierenden Lösungsmitteln[1], vor allem aber mit geschmolzenem Jodmonochlorid[10].

Für präparative Zwecke sind jedoch die meisten Reaktionen nicht gut geeignet. Sind es beim Bromtrifluorid und in vielen Fällen auch beim Jodmonochlorid vor allem die Heftigkeit der Reaktionen und die Schwierigkeit, dieselben zu kontrollieren, die von präparativen Arbeiten abhalten, so ist es beim Jodbromid allgemein eine gewisse Reaktionsträgheit, die zahlreiche Reaktionen nur recht unvollkommen verlaufen läßt.

Es steht somit Jodbromid nicht nur in seinen Eigenschaften als ionisierendes Lösungsmittel[1], sondern auch in seinem Reaktionsvermögen mit Elementen deutlich zwischen Jodmonochlorid und Jod. Wohl reagieren z. B. noch Kalium oder weißer Phosphor unter Getöse und Feuererscheinung, doch sind Reaktionen anderer Elemente, die in Jodmonochlorid für die präparative Chemie von Interesse sind, wie z. B. die Bildung von Vanadintrichlorid aus Vanadinpulver und geschmolzenem

[7] *O. Ruff* und *A. Braida*, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 81 (1933).
[8] *H. J. Emeléus* und *V. Gutmann*, J. chem. Soc. London **1949**, 2979.
[9] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **81**, 1155 (1950).
[10] *V. Gutmann*, Research **3**, 337 (1950); Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

Jodmonochlorid[9], in geschmolzenem Jodbromid sehr unvollständig. Die Produkte aus Vanadin und Jodbromid enthalten auch nach 1stünd. Erhitzen am Rückflußkühler etwa 88 bis 90% unverbrauchtes Metall. Es zeigt sich, daß von 38 untersuchten Elementen nur sechs unter Bildung leicht isolierbarer Produkte vollkommen zur Reaktion gebracht werden können. Die ruhig verlaufende Umsetzung des Kupfers erfolgt etwa 98%ig unter Bildung von Kupfer-II-bromid. Ähnlich sind die Reaktionen des Goldes, Quecksilbers, Wismuts, Tellurs und Eisens, wobei Gold-III-bromid, Quecksilber-II-bromid, Wismut-III-bromid, Tellur-IV-bromid und Eisen-III-bromid entstehen.

Die Umsetzungen des Aluminiums, Titans, Zinns, Phosphors, Arsens und Antimons erfolgen sehr lebhaft bis stürmisch, teilweise unter Feuererscheinung. Es werden aber entweder flüchtige oder in Tetrachlorkohlenstoff leicht lösliche Bromide der betreffenden Elemente gebildet. Die Schwierigkeit ihrer Isolierung liegt in manchen Fällen, wie z. B. beim Aluminium und Phosphor, deren Bromide wahrscheinlich Verbindungen mit Jodbromid eingehen, auch an der gleichzeitigen Bildung größerer Mengen an freiem Jod — bei der Oxydation des Phosphors zur 5wertigen Stufe wird die etwa 20fache Gewichtsmenge Jod frei —, das nur nach wiederholten Extraktionen mit Tetrachlorkohlenstoff in Lösung geht. Schwefel und Selen reagieren in ruhig verlaufender Reaktion ebenfalls vollständig unter Bildung nicht isolierbarer, da in Tetrachlorkohlenstoff löslicher Bromide.

Dem gegenüber steht die Schwerlöslichkeit zahlreicher anderer Bromide in geschmolzenem Jodbromid[1]. Sie ist eine der Hauptursachen der Reaktionsträgheit zahlreicher Metalle. Daß dieser Faktor von Bedeutung ist, sei an folgendem Beispiel gezeigt: Eisen reagiert so träge mit dem äußerst reaktionsfähigen Bromtrifluorid, daß man es sogar in solchen Gefäßen aufbewahren kann, da Eisen-III-fluorid in Bromtrifluorid schwer löslich ist. Die Umsetzung des Metalls mit geschmolzenem Jodmonochlorid[5] ist hingegen schon 65%ig, da das hauptsächlich entstehende Eisen-III-chlorid im Reaktanten merklich löslich ist. Dasselbe Element reagiert fast vollständig mit dem allgemein reaktionsträgeren Jodbromid, da Eisen-III-bromid in ihm gut löslich ist. Die Bedeutung der Löslichkeit der Reaktionsprodukte läßt sich auch an dem unterschiedlichen Verhalten von Natrium und Kalium in geschmolzenem Jodbromid zeigen. Ersteres bildet kein lösliches Natriumdibromohypojodit $NaJBr_2$[1, 11] und reagiert nur oberflächlich unter Bildung einer

[11] *H. W. Cremer* und *D. R. Duncan*, J. chem. Soc. London **1931**, 1857, beschreiben wohl eine Reaktion zwischen dampfförmigem Jodbromid und festem Natriumbromid, doch erbrachten sie keinen Nachweis dafür, daß dabei eine Verbindung der Zusammensetzung $NaJBr_2$ entsteht. Die kürzlich

Umhüllungsschicht von unlöslichem Natriumbromid, während Kalium unter lautem Knall und Funkensprühen explosionsartig reagiert und das in geschmolzenem Jodbromid leicht lösliche Kaliumdibromohypojodit $KJBr_2$ bildet.

Daneben gibt es eine Anzahl anderer Elemente, die nicht einmal oberflächlich angegriffen werden. So kann Chrom nach dem Erhitzen in Bromtrifluorid, Jodmonochlorid oder Jodbromid vollkommen unverändert wiedergewonnen werden. Andere Elemente, wie z. B. Tantal, reagieren wohl mit Bromtrifluorid, nicht aber mit Jodmonochlorid und Jodbromid, obwohl Tantalpentabromid in letzterem reichlich löslich ist[1]. Ebenso werden Kadmium, Bor, Silizium, Zirkonium, Blei, Niob, Molybdän und Wolfram von Jodbromid nicht angegriffen.

Im allgemeinen besteht eine weitgehende Ähnlichkeit aller Reaktionen mit denen in geschmolzenem Jodmonochlorid. Zur Halogenidbildung wird der negative Lösungsmittelbestandteil verwendet. Es entstehen also in Jodbromid ausschließlich Bromide. Die auch auf organische Verbindungen bekannte ausschließlich bromierende Wirkung des Jodbromids[12] zeigt sich damit auch in seinem Verhalten gegenüber Elementen. Häufig entstehen Bromide der höchsten Wertigkeitsstufe des betreffenden Elementes, wie z. B. Phosphorpentabromid aus Phosphor. Die Oxydation des Phosphors zur 5wertigen Stufe war zu erwarten, da auch Phosphortribromid von Jodbromid zum Pentabromid oxydiert wird[13]:

$$PBr_3 + 2\,JBr = PBr_5 + J_2; \qquad PBr_5 + JBr = PBr_6J.$$

Wenn die folgende von *Kuzmenko* und *Fialkow*[14] beschriebene Reaktion des Pentabromids mit Jod auch bei Gegenwart von Jod neben Phosphorpentabromid in geschmolzenem Jodbromid vor sich geht, d. i.:

$$3\,PBr_5 + J_2 = PBr_3 + 2\,PBr_6J,$$

so würde dies allerdings eine teilweise Rückbildung des Tribromids bedeuten. Ohne Zweifel ist der Mechanismus der Oxydation des Phosphors in Jodbromid sehr kompliziert und bedarf einer Klärung.

---

durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von Natriumbromid in Jodbromid[1] sprechen gegen die Existenz dieser Verbindung.

[12] *W. Millitzer*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 256 (1938); *F. W. Bennet* und *A. G. Sharpe*, J. chem. Soc. London **1950**, 1383.

[13] *J. A. Fialkow* und *A. A. Kuzmenko*, Zhur. Obshchei. Khim. **19**, 1645 (1949).

[14] *A. A. Kuzmenko* und *J. A. Fialkow*, Zhur. Obshchei. Khim. **19**, 1007 (1949); in englischer Sprache: J. Gen. Chem. USSR. **19**, 997 (1949).

Tabelle 1. Übersicht über das Verhalten der untersuchten Elemente in geschmolzenem Jodbromid.

Element	Form	Reaktionsprodukt	Umsatz %	Isolierbarkeit durch CCl_4-Extraktion	Reaktionsverlauf
Na	Stückchen	NaBr	1	zusammen mit Na	geringe Erwärmung
K	Stückchen	$KBr + KJBr_2$	100	ja	explosionsartig
Cu	Pulver	$CuBr_2$	98	ja	ruhig
Ag	Pulver	AgBr	35	zusammen mit Ag	etwas lebhaft
Au	gekörnt	$AuBr_3$	100	ja	ruhig
Mg	Späne	$MgBr_2$	7	zusammen mit Mg	ruhig
Ca	Stückchen	$CaBr_2$	10	zusammen mit Metall	ruhig
Ba	Schnitzel	$BaBr_2$	15	zusammen mit Ba	ruhig
Zn	Staub	$ZnBr_2$	10	zusammen mit Zn	ruhig
Cd	gekörnt	keine Reaktion			
Hg	flüssig	$HgBr_2$	100	ja	etwas lebhaft
B	amorph	keine Reaktion			
Al	Staub	$AlBr_3$?	100	nein	sehr lebhaft
In	Stückchen	Reaktion nur oberflächlich			ruhig
C	aktiv	keine chemische Reaktion			
Si	amorph	keine Reaktion			
Ge	Pulver	$GeBr_4$?	50	nein	ruhig
Sn	Pulver	$SnBr_4$	100	nein	heftig
Pb	Stückchen	keine Reaktion			
Ti	Pulver	$TiBr_4$?	100	nein	lebhaft
Zr	Pulver	keine Reaktion			
P	weiß	PBr_5 bzw.	100	nein	explosionsartig
P	rot	PBr_5 / PBr_6J	95	nein	lebhaft
As	Pulver	$AsBr_3$?	100	nein	lebhaft
Sb	Pulver	$SbBr_3$	100	nein	lebhaft
Bi	Pulver	$BiBr_3$	100	ja (80%)	ruhig
V	Pulver	VBr_3	12	zusammen mit V	beim Erwärmen
Nb	Pulver	keine Reaktion			
Ta	Pulver	keine Reaktion			
S	Blumen	S_2Br_2?	100	nein	ruhig
Se	Pulver	$SeBr_4$?	100	nein	ruhig
Te	Pulver	$TeBr_4$	100	ja	etwas lebhaft

Element	Form	Reaktionsprodukt	Umsatz %	Isolierbarkeit durch CCl_4-Extraktion	Reaktionsverlauf
Cr	Pulver	keine Reaktion			
Mo	Pulver	keine Reaktion			
W	Pulver	keine Reaktion			
Mn	Pulver	$MnBr_2$	6—8	zusammen mit Mn	ruhig
Fe	Pulver	$FeBr_3$	98	ja	beim Erwärmen
Co	Pulver	$CoBr_2$	20	zusammen mit Co	beim Erwärmen
Ni	Pulver	$NiBr_2$	10	zusammen mit Ni	beim Erwärmen
Pt	Folie	keine Reaktion			

Die bromierende Wirkung des Jodbromids findet ihre Parallele in der von elementarem Brom unter annähernd vergleichbaren Temperaturbedingungen und schließt sich so der fluorierenden Wirkung des Bromtrifluorids und der chlorierenden Wirkung des Jodmonochlorids an, deren Halogenierungsvermögen in einem ähnlichen Verhältnis zu dem der reinen Halogene steht.

Die vorstehende Tabelle enthält eine Übersicht über das Verhalten verschiedener Elemente in geschmolzenem Jodbromid.

Experimenteller Teil.

Für die Untersuchungen wurde reinstes Jodbromid verwendet. Das Reaktionsgefäß bestand aus Glas und hatte die Form eines Kölbchens, das durch eine Schliffverbindung mit einem Rückflußkühler verbunden war, der über einen Trockenturm mit der Atmosphäre in Verbindung stand. Eine gewogene Menge (0,2 bis 0,7 g) des nach Möglichkeit fein gepulverten Elementes wurden in das Reaktionsgefäß eingebracht und geschmolzenes Jodbromid hinzugefügt. In manchen Fällen, z. B. beim Kalium, Aluminium und weißen Phosphor, war während der Zugabe des Halogenierungsmittels Kühlung erforderlich, um die explosionsartige Reaktion rasch einzudämmen und ein Zerspringen des Reaktionsgefäßes zu vermeiden. Es ist aber in solchen Fällen, wie auch beim Bromtrifluorid[6, 15] und Jodmonochlorid[5] sehr schwierig, die Reaktion in kontrollierter Form zu Ende zu führen. Sobald das Halogenierungsmittel fest ist, erfolgt überhaupt keine Reaktion, die aber beim Schmelzen des ersten Tropfens überaus heftig und unter so starker Wärmeentwicklung einsetzt, daß sich die ganze Reaktionsmasse entzündet. Man kann diese so stürmisch verlaufenden Reaktionen nur dadurch in die Hand bekommen, daß man unter Kühlung nur jeweils einen einzigen Tropfen der Interhalogenverbindung hinzufügt, dann kurz erwärmt, abermals kühlt und wieder einen Tropfen zugibt. Dies wird so lange wiederholt, bis bei weiterer Zugabe keine merkliche Reaktion erfolgt. Erst dann gießt man einen Überschuß des Reaktanten hinzu und erhitzt einige Min. am Rückflußkühler. Die weniger heftig reagierenden Elemente wurden auf einmal

[15] *V. Gutmann* und *H. J. Emeléus*, J. chem. Soc. London **1950**, 1046.

mit einem Überschuß an Jodbromid versetzt und etwa $^1/_2$ Std. im Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Abkühlen auf etwa 45° wurde die eben noch flüssige Schmelze mit vorher über Phosphorpentoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff mehrfach extrahiert und im Stickstoffstrom über einer Glassinterplatte filtriert. Der Rückstand wurde mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Vak. vom organischen Extraktionsmittel befreit. Die so erhaltenen Produkte wurden ausgewogen und analysiert. Wie schon eingangs erwähnt, konnte in mehreren Fällen auf diesem Wege kein Rückstand erhalten werden, und zwar dann, wenn ein flüchtiges oder in Tetrachlorkohlenstoff leicht lösliches Bromid gebildet wurde.

Herrn Professor Dr. *A. Klemenc* danke ich für die Förderung der Arbeit.

Basische Alkaliselenate.

Von

F. Windmaisser und **F. Stöckl.**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Die Untersuchung des Systems Natriumsulfat-Natronlauge-Wasser[1] hat die interessante Feststellung ergeben, daß die Isothermen, besonders unterhalb 25° C einen unerwarteten Verlauf zeigen.

Entgegen dem Massenwirkungsgesetz nimmt nämlich die Löslichkeit von Glaubersalz mit zunehmender Konzentration der Natronlauge nur bis zu einem Minimum ab, um dann wieder beträchtlich zu steigen, ohne einen Knickpunkt in der Kurve, so daß also keine neue Phase aufgetreten sein kann.

Diese Löslichkeitserhöhung wurde von uns der Bildung von Anionkomplexen mit der vorläufigen Formel

$$[SO_5 \cdot H_2O]^{-4} \quad \text{oder} \quad [SO_4(OH)_2]^{-4}$$

zugeschrieben. Es wurde dabei l. c. S. 548 angeführt, daß man zur Stützung dieser Annahme versuchen müßte, ähnliche Systeme zum Vergleich heranzuziehen.

In der vorliegenden Arbeit werden nun solche ähnliche Systeme einer experimentellen Prüfung unterzogen, die in der a. a. O.[1], S. 548 angedeuteten Reihenfolge besprochen werden sollen.

a) Systeme, die zwar Glaubersalz, aber an Stelle von NaOH eine *andere leicht lösliche 1-1-wertige Natriumverbindung* enthalten, die nicht zur Komplex- und Mischkristallbildung neigt.

Die Auswahl unter solchen Natriumsalzen ist sehr klein; wir entschieden uns für *Natriumchlorat* und *Natriumperchlorat.*

---

[1] *F. Windmaisser* u. *F. Stöckl*, Mh. Chem. **81**, 543 (1950).

Tabelle 1. System Natriumsulfat-Natriumchlorat-Wasser. Isotherme bei 18° C.

Nr.	Gew. % $NaClO_3$	Gew. % Na_2SO_4	Bodenkörper
1	—	14,04	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
2	9,49	9,91	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
3	14,77	8,04	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
4	20,96	6,79	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
5	25,31	6,14	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
6	29,97	5,67	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
7	34,80	5,50	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
8	40,00	5,54	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
9	39,90	5,57	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
10	42,71	5,56	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
11	43,14	5,68	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O + Na_2SO_4$
12	44,60	5,28	$Na_2SO_4 + NaClO_3$
13	44,09	5,71	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ metastabil
14	46,88	2,12	$NaClO_3$
15	48,86	—	$NaClO_3$

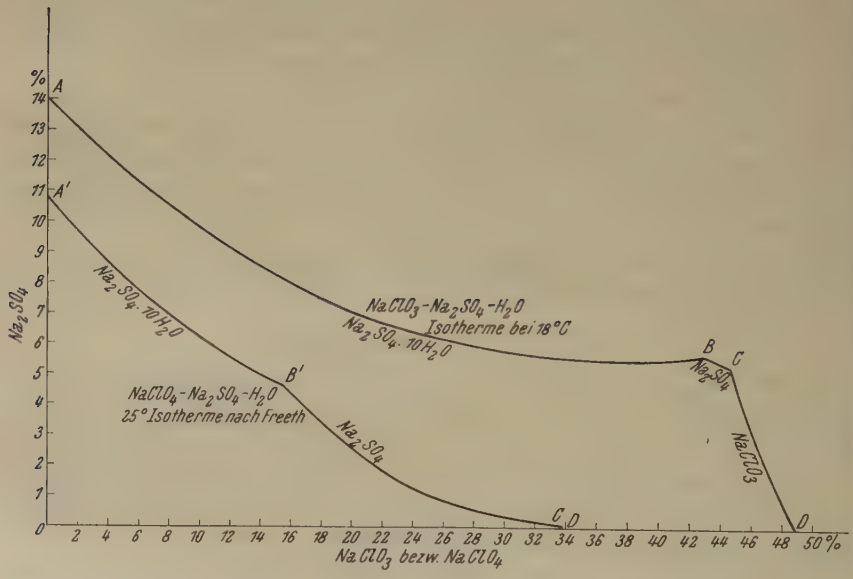


Abb. 1.

Das System Natriumchlorat-Natriumsulfat-Wasser.

Die Untersuchung dieses und der folgenden Systeme wurde in ähnlicher Weise wie beim System Na_2SO_4-NaOH-Wasser[1] durchgeführt.

Verschieden konzentrierte Lösungen der Komponenten wurden in Jenaer Schliffeprouvetten 24 Stdn. lang in einem auf $\pm$ 0,1° C geregelten Wasser-

thermostaten geschüttelt. Lösung und Bodenkörper wurden nach der Filtration getrennt analysiert: Sulfat durch Fällen mit Bariumchlorid; das Chlorat nach der Methode von *Ditz*. Diese beruht bekanntlich darauf, daß Chlorat aus einer sauren KBr-Lösung Brom freimacht, welches mit KJ umgesetzt und zuletzt mit Thiosulfat titriert wird. Außer $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, Na_2SO_4 und $NaClO_3$ konnten keine Bodenkörper festgestellt werden.

Die Isotherme bei 18° C ist in Abb. 1 dargestellt.

Sie besteht aus drei Kurvenstücken. Die Lösungen längs *AB* enthalten steigende Mengen Natriumchlorat mit Glaubersalz als Bodenkörper. In Punkt *B* — dem Umwandlungspunkt des Dekahydrates in das wasserfreie Natriumsulfat — ist das System invariant; hier sind Dekahydrat und wasserfreies Sulfat koexistent. Längs *BC* sind die Lösungen an anhydrischem Sulfat gesättigt. In *C* ist die Lösung mit wasserfreiem Sulfat und Natriumchlorat im Gleichgewicht. Längs *CD* sind die Lösungen an Natriumchlorat gesättigt und enthalten rasch fallende Mengen Na-Sulfat.

Man bemerkt, daß der Abfall von *AB* mit steigenden Mengen $NaClO_3$ sich zwar bis zu horizontalem Verlauf verflacht, daß aber ein Wiederanstieg der Löslichkeit von Natriumsulfat hier *nicht* stattfindet, im Gegensatz zum System Natriumsulfat-Natronlauge-Wasser.

Noch ausgeprägter ist dieser Unterschied im System Natriumperchlorat-Natriumsulfat-Wasser, dessen von *Freeth*[2] untersuchte 25°-Isotherme ein kürzeres Stück *A'B'* mit durchwegs steilerem Abfall der Löslichkeit von Natriumsulfat zeigt (Abb. 1).

Der Vollständigkeit halber haben wir noch das System Natriumchlorat-Natronlauge-Wasser bei 18° C untersucht. Erwartungsgemäß zeigt die Isotherme den denkbar einfachsten Verlauf: es existiert nur ein einziger Tripelpunkt, bei welchem das System an Natriumchlorat und an Natriumhydroxyd gesättigt ist. Im Prinzip zeigt dieses System dasselbe Verhalten wie die beiden vorigen (Abb. 2); *AB* verflacht sich, ohne ein Minimum zu erreichen.

b) Systeme, die zwar Natronlauge, aber statt Glaubersalz ein *anderes* ähnlich gebautes *Salz der sechsten Gruppe* enthalten.

Natriumtellurat schied von vornherein aus, da es wohldefinierte, auch in fester Form existierende, basische Tellurate bilden kann. Wir wählten *Natriumselenat*, von dem ein basisches Salz unseres Wissens bisher nicht beschrieben ist.

Das System Natriumselenat-Natronlauge-Wasser.

Wir ermittelten die Isothermen bei 18 und 25° C. Erwartungsgemäß sollten diese analog verlaufen wie die Isothermen des Systems Sulfat-

---

[2] *F. A. Freeth*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 475 (1924).

Lauge-Wasser; ja die Löslichkeitserhöhung von Natriumselenat sollte womöglich noch ausgeprägter sein, da von verwandten Elementen diejenigen von höherem Atomgewicht meist größere Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen besitzen.

Tabelle 2. System Natriumchlorat-Natriumhydroxyd-Wasser. Isotherme bei 18° C.

Nr.	Gew. % NaOH	Gew. % $NaClO_3$	Bodenkörper
1	—	48,86	$NaClO_3$
2	6,55	37,86	$NaClO_3$
3	15,25	25,10	$NaClO_3$
4	19,93	19,45	$NaClO_3$
5	33,34	7,90	$NaClO_3$
6	41,58	3,98	$NaClO_3$
7	44,56	3,65	$NaClO_3$
8	46,90	3,56	$NaClO_3$
9	48,73	3,46	$NaClO_3 + NaOH \cdot H_2O$
10	51,43	—	$NaOH \cdot H_2O$

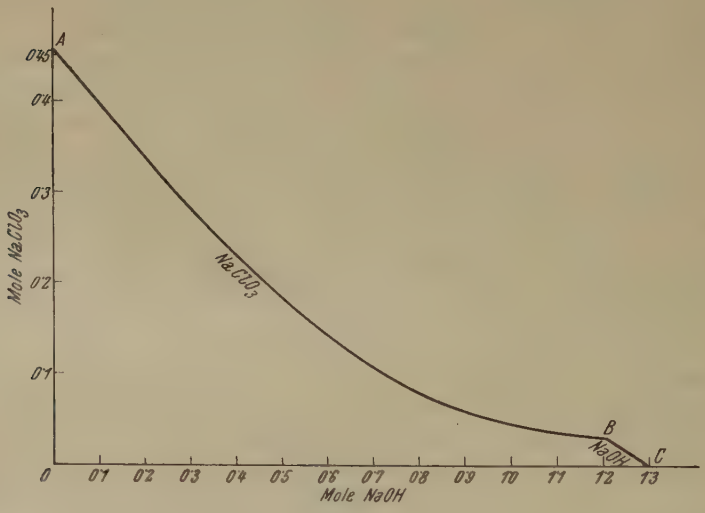


Abb. 2.

Die Komponenten Natriumselenat und Natronlauge wurden von uns in reinster Form selbst hergestellt. Die reinste, karbonatfreie Lauge bereiteten wir, wie schon früher beschrieben[1]; das Selenat nach der Methode von *Müller*[3].

Käufliches, technisches Natriumselenit Na_2SeO_3 wird umkristallisiert und dann elektrolytisch zum Selenat oxydiert. Hierzu taucht man in

[3] *E. Müller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4262 (1903).

die neutrale 10%ige Lösung des Selenits ein Platinblech als Anode und zu beiden Seiten der Anode je einen Platindraht als Kathode. Elektrolysiert wird bei Zimmertemperatur mit einer anodischen Stromdichte von 0,016 Amp/qcm solange, bis kein Selenit mehr nachweisbar ist. Geprüft wurde mit einer angesäuerten Jodkalilösung, aus welcher Selenite Jod und Selen ausscheiden. Zu Beginn der Elektrolyse scheidet sich fein verteiltes Selen ab. Diese Reaktion ist aber bald beendet und das abgeschiedene Selen ballt sich zu einem leicht filtrierbaren Schlamm zusammen. Nach beendeter Elektrolyse wird filtriert, eingedampft und das erhaltene Natriumselenat umkristallisiert.

Natriumselenat tritt ebenso wie das Sulfat stabil in zwei Formen, wasserfrei und mit 10 Molekülen Wasser auf. Der Umwandlungspunkt liegt bei 31,8° C[4]. Um das Dekahydrat zu erhalten, engt man daher die Lösungen im Vak. unterhalb 31,8° C ein. Lösungen von Natriumselenat zeigen starke Neigung zur Übersättigung. Es war daher meist Impfen mit einem Selenatkriställchen nötig. Das schließlich erhaltene Salz ergab bei der Analyse einen Gehalt von mindestens 99% Natriumselenat-Dekahydrat.

Die analytische Bestimmung des Selenats erfolgte nach der Vorschrift

Tabelle 3. System Natriumselenat-Natriumhydroxyd-Wasser. Isotherme bei 18° C.

Nr.	Gew. % Na_2SeO_4	Gew. % NaOH	Bodenkörper
1	28,04	—	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
2	27,71	0,41	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
3	25,93	2,20	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
4	24,12	4,50	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
5	23,32	6,41	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
6	23,12	7,19	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
7	23,08	7,83	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
8	23,20	8,81	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
9	23,91	9,66	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
10	25,10	10,43	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
11	25,92	10,70	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
12	27,47	11,04	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
13	27,80	11,06	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O + Na_2SeO_4$
14	27,76	11,10	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O + Na_2SeO_4$
15	27,80	11,21	Na_2SeO_4
16	27,30	11,29	Na_2SeO_4
17	26,41	11,80	Na_2SeO_4
18	24,72	12,91	Na_2SeO_4
19	18,58	16,80	Na_2SeO_4
20	12,02	21,46	Na_2SeO_4
21	6,60	26,13	Na_2SeO_4
22	2,50	30,98	Na_2SeO_4
23	0,88	36,13	Na_2SeO_4
24	0,31	41,70	Na_2SeO_4
25	0,20	51,20	$Na_2SeO_4 + NaOH \cdot H_2O$
26	—	51,43	$NaOH \cdot H_2O$

[4] *J. Meyer* und *W. Aulich*, Z. anorg. allg. Chem. 172, 327 (1928).

von *Jannasch* und *Müller*[5] durch Reduktion in salzsaurer Lösung mit Hydrazinsulfat und Auswägen des abgeschiedenen Selens. Statt der zum Ansäuern angegebenen Salzsäure wurde jedoch verd. Schwefelsäure benützt, da nach den Angaben von *Gutbier* und *Engeroff*[6] aus den Selensalzen mit Salzsäure in der Hitze geringe Mengen flüchtigen Selenchlorids entstehen können.

Der Kristallwassergehalt von Natriumselenat im Bodenkörper wurde durch Entwässern bei Zimmertemperatur im Vak. ermittelt, da sich beim Erwärmen das Selenat bereits bei 100° langsam unter Abscheidung von rotem Selen zersetzt.

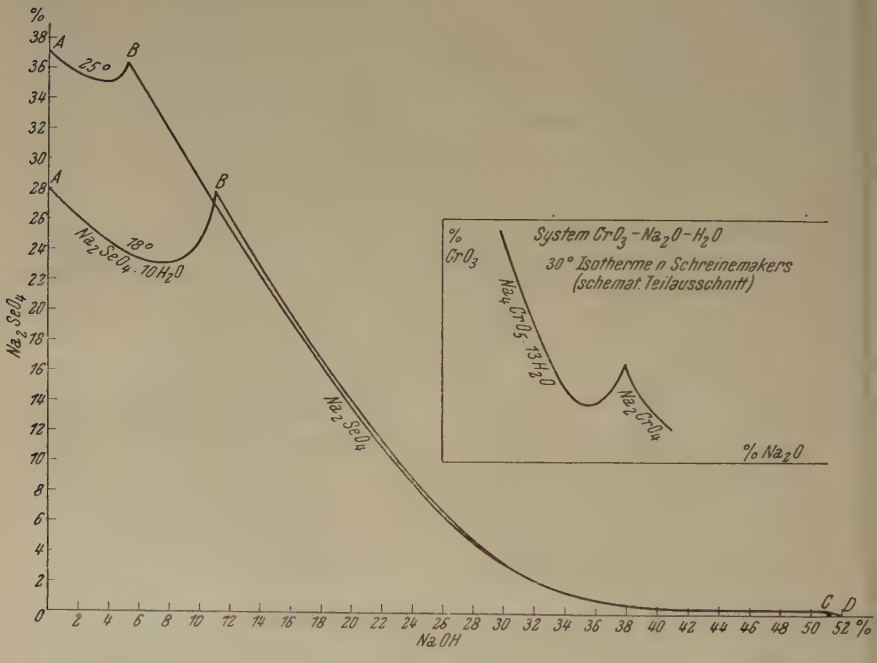


Abb. 3.

Die beiden Isothermen sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. Sie bestehen wieder aus drei Teilstücken. Längs AB sind die Lösungen am Dekahydrat, längs BC am Anhydrid und längs CD an Natronlauge gesättigt. B und C sind die entsprechenden Tripelpunkte.

Die erwartete stärkere Löslichkeitserhöhung von Natriumselenat geht aus dem Verlauf des Kurvenstückes AB klar hervor, in völliger Analogie zum System Natriumsulfat-Natronlauge-Wasser.

Die Ergebnisse unserer experimentellen Untersuchungen lassen sich also wie folgt zusammenfassen:

[5] *P. Jannasch* und *M. Müller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2388 (1898).
[6] *A. Gutbier* und *F. Engeroff*, Z. analyt. Chem. **54**, 193 (1915).

1. Die beiden chemisch nahe verwandten Systeme Natriumsulfat-Natronlauge-Wasser und Natriumselenat-Natronlauge-Wasser weisen im Existenzgebiet des Dekahydrates eine beträchtliche Löslichkeitserhöhung des Sulfats bzw. Selenats auf.

Tabelle 4. System Natriumselenat-Natriumsulfat-Wasser. Isotherme bei 25° C.

Nr.	Gew. % Na_2SeO_4	Gew. % NaOH	Bodenkörper
1	37,11	—	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
2	36,70	0,45	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
3	36,48	0,71	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
4	35,80	1,78	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
5	35,39	2,65	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
6	35,15	3,44	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
7	35,11	3,87	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
8	35,10	4,01	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
9	35,10	4,30	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
10	35,25	4,60	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
11	35,85	5,30	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
12	36,58	5,40	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$
13	36,76	5,20	$Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O + Na_2SeO_4$
14	35,84	5,70	Na_2SeO_4
15	35,53	5,89	Na_2SeO_4
16	33,69	7,02	Na_2SeO_4
17	31,70	8,21	Na_2SeO_4
18	29,22	9,60	Na_2SeO_4
19	25,58	12,00	Na_2SeO_4
20	21,23	14,62	Na_2SeO_4
21	11,20	21,62	Na_2SeO_4
22	6,19	26,02	Na_2SeO_4
23	2,09	31,90	Na_2SeO_4
24	0,62	37,86	Na_2SeO_4
25	0,27	51,10	$Na_2SeO_4 + NaOH \cdot H_2O$
26	—	52,49	$NaOH \cdot H_2O$

2. Sonst ähnliche Systeme, aber nicht mit Lauge, sondern mit den Komponenten Chlorat bzw. Perchlorat zeigen *keine* Löslichkeitserhöhung.

Zur weiteren Stützung der von uns angenommenen Bildung basischer Sulfate bzw. Selenate lassen sich noch folgende Tatsachen anführen:

1. Beim Tellur existiert die Orthotellursäure H_6TeO_6, von der sich gut kristallisierende, beständige Salze ableiten.

2. Das dem Glaubersalz und dem Natriumselenat chemisch verwandte und isomorphe Natriumchromat gibt nach *Funk* mit Natronlauge ein basisches Tetrachromat der Formel

$$Na_4CrO_5 \cdot 13\,H_2O^7 \text{ bzw. } Na_4[CrO_5 \cdot H_2O]12\,H_2O.$$

[7] *F. Mylius* und *R. Funk*, Wiss. Abh. physik.-techn. Reichsanst. 3, 449 (1900).

Die zugehörige, bereits in Anm. 1, S. 549 erwähnte, von *Schreinemakers*[8] bei 30° C ermittelte Isotherme zeigt in dem auf dieses basische Chromat bezüglichen Teil (Abb. 3) eine ähnliche Löslichkeitserhöhung, wie die von uns bestimmten Isothermen der Systeme Sulfat-(Selenat-)-Lauge-Wasser. Hiernach könnte die Komplexbildung in Lösung noch weitergehen, also eventuell bis zu Hexanatriumchromat $Na_6[CrO_6] \times H_2O$.

Die Existenz von „Hydraten" der Schwefel- und der Selensäure wird man dagegen erst nach genauer Aufklärung der Struktur der kristallisierten Phasen, bzw. der Lösungen als Material zu unserer Frage diskutieren können; denn es kann sich hier mindestens teilweise auch um Hydroxoniumsalze handeln, sowie — besonders bei höheren Hydratstufen — um besondere Gittertypen, die nicht mit einer Erhöhung der Koordination des Zentralatoms verbunden sein müssen.

Schließlich kann noch darauf hingewiesen werden, daß die Reihenfolge zunehmender Stabilität der höheren Komplexe die gleiche ist wie diejenige, in der die Radien der sechsfach positiv geladenen Ionen der vier Elemente zunehmen. Wir entnehmen die Werte der bekannten Zusammenstellung von *Laves*[9]:

Ion.....	S^{6+}	Se^{6+}	Cr^{6+}	Te^{6+}
Radius ...	0,29	0,42	0,52	0,56

[8] *F. A. H. Schreinemakers*, Z. physik. Chem. **55**, 71 (1906).

[9] *F. Laves* in *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1. Aufl., S. 183. Berlin. 1943.

Zur Kenntnis der im alkalischen Gebiet optimal wirksamen Phosphomonoesterasen aus Oberhefe und Unterhefe.

(VI. Mitteilung über Phosphatasen der Hefe.)

Von

O. Hoffmann-Ostenhof, H. Moser und **R. Ehrenreich.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 5. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Wir haben in früheren Mitteilungen dieser Reihe[1], wie auch in Vorträgen[2] über die Auffindung und Charakterisierung eines Fermentes berichtet, welches aus der Hefe gewonnen werden kann und imstande ist, verschiedene Phosphorsäureester in schwach alkalischer Lösung (pH-Optimum etwa 9,1) zu spalten. Das Enzym zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit verschiedenen Phosphomonoesterasen animalischen Ursprungs, wie z. B. der alkalischen Nierenphosphatase, der Phosphatase der Darmschleimhaut oder der Knochenphosphatase. Etwa zur gleichen Zeit mit unserer ersten Veröffentlichung erschien ein Bericht von *Nickerson* und Mitarbeitern[3] aus dem Carlsberg-Laboratorium in Kopenhagen, in welchem die Existenz derartiger Fermente in der Hefe mit Hilfe einer histochemischen Reaktion nachgewiesen wurde. Diese Autoren konnten auch feststellen, daß diese Enzyme in der Nähe kernartiger Strukturen der Hefe lokalisiert sind.

In der vorliegenden Mitteilung soll nun über die Fortschritte in der Bearbeitung dieser Fermente berichtet werden. Es ist uns gelungen, das Enzym aus Oberhefe in einer weitaus konzentrierteren Form dar-

---

[1] *O. Hoffmann-Ostenhof, H. Moser* und *E. Putz*, Exper. **4**, 352 (1948); Festschrift für *P. Karrer*, S. 11. Zürich 1949.

[2] *O. Hoffmann-Ostenhof* und *H. Moser*, Abstr. 1st. Intern. Congr. Biochem., Cambridge 1949, p. 345. — *O. Hoffmann-Ostenhof*, Angew. Chem. **61**, 35 (1949).

[3] *W. J. Nickerson, E. Krugelis* und *N. Andrèsen*, Nature (London) **162**, 192 (1948).

zustellen, als es bei unseren früheren Präparaten der Fall war. Ferner konnte ein analoges Enzym — allerdings in weitaus geringerer Menge als in der Oberhefe — auch in der Unterhefe nachgewiesen werden. Schließlich sollen noch der Einfluß verschiedener Effektoren auf die Wirkung und weitere charakteristische Eigenschaften dieser Fermente beschrieben werden.

Methodik.

Darstellung der Enzympräparate aus Oberhefe. Zur Herstellung der Präparate aus Oberhefe wurden Anstellhefen, welche wir sowohl von der Ottakringer Brauerei, Wien XVI, wie auch von den Mautner-Markhoffschen Preßhefefabriken, Wien XI, erhielten, verwendet, wofür wir den beiden Firmen unseren Dank aussprechen.

500 g dieser Anstellhefen wurden 3 bis 4 Tage bei etwa — 8° gut durchgefroren; nach dem Auftauen verrieb man mit gereinigtem Sand und behandelte dann unter Wasserzusatz in einer Kugelmühle. Die Hefesuspension wurde dann 12 Stdn. lang bei pH 6 mit Toluolzusatz autolysieren gelassen, wobei 40° und ständiges Rühren sich als optimal erwiesen. Nach Abzentrifugieren des Niederschlages brachte man die Lösung zur Ausfällung des überschüssigen Phosphats auf pH 8,5, zentrifugierte dann wieder und neutralisierte die überstehende Lösung. In den auf diese Art erhaltenen Rohextrakt wurde Bentonit (1 g Bentonit auf 20 ml Rohextrakt) eingerührt und die Lösung auf diese Art filtrierbar gemacht.

Nach der Filtration, welche in der Kälte durchgeführt wurde, gab man bei 0° allmählich Aceton zu dem Filtrat zu, bis das Verhältnis 100 ml Filtrat zu 75 ml Aceton erreicht war, ließ dann 3 bis 4 Stdn. in der Kälte stehen, worauf sich ein Niederschlag bildete. Nach Abzentrifugieren wurde die überstehende Lösung verworfen und der noch feuchte Niederschlag in möglichst wenig Wasser gelöst und einige Stunden gut geschüttelt. Es bildete sich ein aus inerten Proteinen bestehender Niederschlag, welcher durch Zentrifugieren entfernt und verworfen wurde. Die überstehende milchige Flüssigkeit filtrierte man durch einen Glassintertiegel *Schott* G 4.

Der auf diese Weise erhaltene klare Fermentextrakt wurde nun in einen Cellophanschlauch gefüllt und — mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt — gegen halbgesättigte Ammoniumsulfatlösung dialysiert, wobei sich nach 10 bis 12 Stdn. ein Niederschlag ausschied, welcher nur geringe Aktivität zeigte. Die von diesem Niederschlag befreite Lösung wurde nun weiter gegen gesättigte Ammoniumsulfatlösung dialysiert; der sich nun nach 5 bis 6 Stdn. bildende Niederschlag enthielt das Enzym in einem stark angereicherten und nur wenig von Begleitstoffen verunreinigten Zustand. Durch Fortsetzung der Dialyse konnten weitere hochaktive Fraktionen erhalten werden, welche allerdings bereits stärkere Verunreinigungen enthielten.

Die höchste auf diese Weise erzielte Anreicherung war 1720 Phosphataseeinheiten (PE) nach *Albers*[4] pro ml bei einem Stickstoffgehalt von 2,8 mg pro ml, was einer Aktivität von 614 PE/mg N entspricht. Der Ausgangsextrakt (nach der Autolyse) zeigte eine Aktivität von 5,9 PE/mg N, so daß wir mit der beschriebenen Methodik das Enzym auf mehr als das Hundertfache konzentriert haben.

---

[4] *H. Albers* und *E. Albers*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **235**, 47 (1935).

An dieser Stelle soll auch erwähnt werden, daß es uns mehrmals gelang, aus derartig hochaktiven Fermentlösungen durch Stehenlassen in der Kälte Proteinkristalle zu erhalten, wobei die Aktivität der Mutterlaugen auf einen Bruchteil zurückging. Bei Wiederauflösen dieser Kristalle in entsprechenden Pufferlösungen zeigten aber die erhaltenen Extrakte verhältnismäßig geringe Aktivität, welche überdies in wenigen Stunden verloren ging. Es ist möglich, daß die geringe Beständigkeit des gereinigten Ferments für diese Erscheinung verantwortlich ist. Hochaktive Fermentlösungen, welche nicht über die Kristallisation erhalten worden waren, erwiesen sich jedenfalls als viel beständiger. Die Frage, ob wir in den Kristallen wirklich eine kristallisierte Phosphatase vor uns haben, oder nur, wie das vorstellbar wäre, ein inertes Protein, an welches etwas Ferment adsorbiert ist, soll noch näher geprüft werden.

Darstellung der Enzympräparate aus Unterhefe. Als Ausgangsmaterial diente uns hier Unterhefe, welche wir von der Schwechater Brauerei, Wien-Schwechat, erhielten. Auch dieser Firma sei für ihre Bereitwilligkeit, uns die Hefe kostenlos zu überlassen, unser Dank ausgesprochen.

1000 g Unterhefe wurden 3mal mit je 10 l destilliertem Wasser gewaschen und nach dem Abfiltrieren 2 Tage lang bei — 20° eingefroren. Dann versetzten wir die Hefe mit 20 ml 0,3%igem Ammoniak, breiteten sie in einem großen Exsikkator aus und ließen 12 Stdn. lang Ätherdämpfe auf sie einwirken. Hierauf wurde der Hefebrei mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1 : 1 verdünnt und bei guter Rührung tropfenweise mit Toluol versetzt, bis die zugesetzte Toluolmenge ein Zehntel des Gesamtvolumens betrug. Die mit Toluol versetzte Hefe wurde nun 24 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt, darauf noch ein Viertel der zuerst angewandten Toluolmenge zugesetzt und weitere 24 Stdn. unter Rührung stehen gelassen. Während der gesamten Autolysevorgänge mußte streng darauf geachtet werden, daß die Temp. nicht über 25° stieg und pH 7 nicht unterschritten wurde.

Das erhaltene Autolysat wurde nun zentrifugiert und der Rückstand verworfen. Wir kühlten die überstehende Lösung auf 0° ab und versetzten sie unter Rühren langsam mit drei Viertel des Volumens eisgekühltem Aceton. Nach Abzentrifugieren wurde der erhaltene Niederschlag durch Absaugen an der Wasserstrahlpumpe vom restlichen Aceton befreit und dann in möglichst wenig Wasser aufgenommen. Hierauf wurde 4 Stdn. lang geschüttelt, abzentrifugiert und der unlösliche Rest, der aus inerten Proteinen bestand, verworfen.

Der Enzymextrakt wurde dann bei Eistemp. zuerst 4 Stdn. gegen destilliertes Wasser und dann 10 bis 12 Stdn. gegen halbgesättigte Ammoniumsulfatlösung dialysiert, wobei sich ein Niederschlag abschied, welcher nur geringe Fermentaktivität zeigte. Die Lösung wurde dann in Eis-Kochsalzmischung einer 6stündigen Dialyse gegen gesättigte Ammoniumsulfatlösung unterzogen, der erhaltene Niederschlag darauf wiederum in Wasser gelöst und diese Lösung 4 Stdn. lang gegen 40%iges Aceton bei — 15° dialysiert, wobei inerte Proteine ausfielen und die Aktivität des Extraktes auf 140 PE/ml stieg. Eine weitere Konzentration der nur in geringen Mengen erhaltenen Enzymlösung war bisher noch nicht möglich.

Substrate und Meßmethoden. Als Substrate wurden Phenolphosphat, Phenolphthaleinphosphat, α-Glycerophosphat, β-Glycerophosphat und Hexosediphosphat verwendet. Alle diese Präparate wurden im hiesigen Laboratorium synthetisiert. Die Messungen der Aktivität der Enzympräparate erfolgten bei Verwendung von Phenolphthaleinphosphat nach der Methode

von *Huggins* und *Talalay*[5]; in allen anderen Fällen wurde nach *Fiske* und *Subbarow*[6] (Modifikation von *Teorell*[7]) verfahren.

Ergebnisse.

Spezifität und pH-Abhängigkeit der Wirkung. Die Spezifität der beiden Enzyme und die pH-Abhängigkeit der Spaltung verschiedener Substrate wird in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 1. pH-Abhängigkeit der Spaltung verschiedener Substrate durch das Oberhefeferment.

Die Werte stellen PE/mg N dar; Substratkonzentration n/100; Versuchsdauer 1 Std.; n/10 Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösung nach *Michaelis*; keine Zugabe aktivierender Metallionen.

Substrat	pH						
	8,0	8,3	8,5	8,9	9,2	9,5	9,8
Phenolphthaleinphosphat...	97	273	418	541	606	564	223
Phenolphosphat.....	85	242	390	508	572	478	127
β-Glycerophosphat	113	292	454	478	319	106	—
α-Glycerophosphat	89	190	271	329	191	28	—

Außer den in Tabelle 1 genannten Substraten wurden noch Hexosediphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat und Adenosintriphosphat auf ihre Spaltbarkeit durch das Oberhefeferment untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die drei letztgenannten Substanzen überhaupt nicht angegriffen werden. Hingegen ist das Enzym imstande, Hexosediphosphat zu spalten, wobei allerdings das pH-Optimum etwas gegen den Neutralpunkt hin verschoben ist; bei pH 8,5 finden wir eine Spaltung von 294 PE/mg N, während die entsprechenden Werte für pH 8,9 240 und für pH 9,2 140 sind.

Tabelle 2. pH-Abhängigkeit der Spaltung verschiedener Substrate durch das Unterhefeferment.

Die Werte stellen PE/ml Fermentlösung dar; sonstige Bedingungen wie in Tabelle 1.

Substrat	pH					
	6,8	7,8	8,3	8,9	9,2	9,5
Phenolphthaleinphosphat.....	20	20	45	55	60	55
Phenolphosphat.....	15	30	70	82	90	75
β-Glycerophosphat	24	42	72	70	54	45

[5] *C. Huggins* und *P. Talalay*, J. biol. Chemistry **159**, 399 (1945).
[6] *C. H. Fiske* und *Y. Subbarow*, J. biol. Chemistry **66**, 375 (1925).
[7] *T. Teorell*, Biochem. Z. **230**, 1 (1931); **232**, 485 (1931).

Wir wir bei Vergleich der Tabellen 1 und 2 sehen, unterscheidet sich das Ferment aus Unterhefe von demjenigen aus Oberhefe dadurch, daß es Phenolphosphat und β-Glycerophosphat schneller spaltet als Phenolphthaleinphosphat; eine Hydrolyse von α-Glycerophosphat durch das Unterhefeenzym konnte nicht beobachtet werden, hingegen wird das vom Oberhefeferment nicht angegriffene Adenosintriphosphat vom Enzym aus Unterhefe bei pH 9,2 etwa ein Drittel so schnell gespalten wie Phenolphosphat. Die pH-Optima der Wirkung der beiden Enzyme

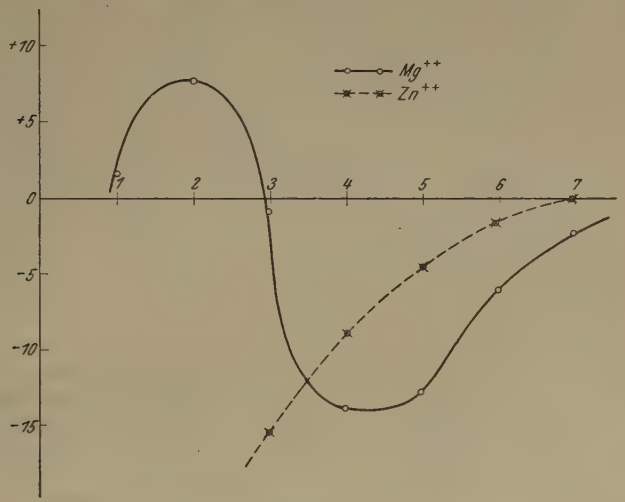


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit des Einflusses von Mg^{++} und Zn^{++} auf die Aktivität des Oberhefeenzyms. Abszisse: negativer Logarithmus der Metallionenkonzentration. Ordinate: Aktivierung (+) bzw. Hemmung (—) der Aktivität.

liegen aber im gleichen Bereich; in beiden Fällen findet man, daß die schnellste Hydrolyse von Phenolphosphat und Phenolphthaleinphosphat etwa bei pH 9,2 stattfindet, während das Optimum für die Spaltung von β-Glycerophosphat mehr gegen den Neutralpunkt verschoben zu sein scheint (pH 8,9).

Einfluß von Effektoren. Interessante, wenn auch noch ungeklärte Verhältnisse finden wir bei der Untersuchung des Einflusses von Metallionen auf die beiden Enzyme. Die Extrakte verhielten sich je nach der Vorbehandlung sehr verschieden; nach jedem einzelnen Reinigungsschritt konnten andere Effekte beobachtet werden. Bei den höchstgereinigten Präparaten des Ferments aus Oberhefe konnte eine bemerkenswerte Konzentrationsabhängigkeit der Wirkung von Mg^{++}-Ionen festgestellt werden; diese Daten sind in Abb. 1 wiedergegeben. Alle anderen auf ihre Wirksamkeit gegenüber der Aktivität des Ober-

hefeenzyms geprüften Metallionen — Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Fe^{++}, und Ca^{++} — verursachen eine Hemmung der Enzymwirkung.

Auch das Enzym der Unterhefe läßt sich durch Zugabe von Mg^{++}-Ionen aktivieren, wobei aber die Werte von Fermentpräparat zu Fermentpräparat beträchtlich schwankten. Bei der Untersuchung des Einflusses der anderen Kationen fanden wir noch verworrenere Verhältnisse. So konnten wir bei einer Enzymlösung feststellen, daß Zn^{++}, Mn^{++}, Co^{++} und Cu^{++}, sämtlich in 10^{-4} molarer Konzentration, Aktivierungen zwischen 22 und 33% bewirkten, während ein vollständig gleichartig hergestellter Enzymextrakt, der aber vor der Untersuchung 2 Tage lang bei $-20°$ eingefroren gewesen war, dabei jedoch keine Veränderung der Aktivität erlitten hatte, sich völlig anders verhielt. Die Fermentwirkung dieser Enzymlösung wurde nämlich durch Zn^{++} überhaupt nicht beeinflußt, während die anderen Kationen, welche bei dem anderen Extrakt Aktivierungen verursacht hatten, in diesem Falle starke Hemmungen (bis zu 61% bei Mn^{++}) bewirkten, obwohl die Versuchsbedingungen völlig gleichartig waren.

Der Einfluß einer Anzahl anderer Effektoren auf die beiden Fermente ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3. Der Einfluß verschiedener Effektoren auf die Wirksamkeit der beiden Phosphomonoesterasen aus Hefe.

Substrat: Phenolphthaleinphosphat; pH 9,2; sonstige Bedingungen wie in Tabelle 1. Die Zahlen geben die prozentuelle Hemmung im Vergleich mit unbeeinflußten Kontrollversuchen wieder.

Effektor	Negativer Logarithmus der molaren Konzentration der Effektoren im Versuchsansatz					
	Oberhefeferment			Unterhefeferment		
	2	3	4	2	3	4
Kaliumcyanid	100	100	85	100	70	30
Natriumborat	100	48	10	90	30	7
Natriumfluorid	8	0	—	0	—	—
Natriumarsenat	100	100	57	100	40	10
Natriumphosphat	47	21	3	100	20	0
Ammoniumrhodanid	18	5	—	10	0	—
Natriumjodacetat	10	0	—	16	0	—
Cystein	100	100	52	100	90	10

Außer den in Tabelle 3 beschriebenen Effekten wurde noch eine allerdings schwache Wirkung von Methionin auf das Oberhefeferment beobachtet: dieser Effektor hemmt die Wirksamkeit in 10^{-2} molarer Konzentration um 18%. Das Enzym der Unterhefe zeigt außerdem die Besonderheit, durch das Natriumsalz der Diäthylbarbitursäure in seiner

Wirksamkeit gehemmt zu werden; dieser Effekt kann durch Zusatz von Mg^{++}-Ionen aufgehoben werden. Das Enzym der Oberhefe verhält sich gegenüber diäthylbarbitursaurem Natrium völlig refraktär.

Stabilität der Fermente. Das pH-Optimum der Stabilität der beiden Fermente liegt, wie das übrigens bei allen anderen Phosphomonoesterasen des Typus A_I der Fall ist, zwischen 7 und 8. Die beiden Fermente zeigen aber bedeutende Unterschiede in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Temperatureinflüssen. Während die Optimaltemperatur für das Oberhefeferment bei etwa 40° liegt, ist das Unterhefeenzym viel temperaturempfindlicher. Dies macht sich insbesondere bei der Herstellung der Enzyme bemerkbar. So erträgt das Enzym aus Oberhefe Temperaturen bis zu 40° bei der 18stündigen Autolyse ohne Schädigung, während das Unterhefeferment bei der gleichen Temperatur nach 24 Stdn. bereits völlig und irreversibel inaktiviert wird.

Durch 2tägige Dialyse gegen destilliertes Wasser werden beide Fermente inaktiviert. Das Enzym aus Oberhefe ist aber durch Zusatz von Mg^{++} oder Alanin zumindest teilweise reaktivierbar, dagegen gelang es uns niemals, dies auch bei dialysierten Extrakten des Enzyms aus Unterhefe zu erreichen.

Bei den Versuchen zur Reaktivierung dialysierter Extrakte des Oberhefeenzyms erhielten wir wohl regelmäßig gleichsinnige Resultate im Sinne einer Reaktivierung durch Mg^{++} und Alanin; die Ergebnisse waren aber quantitativ nicht reproduzierbar. Das Ausmaß der erzielbaren Reaktivierung der Enzymextrakte scheint von Faktoren abzuhängen, die noch nicht beherrscht werden können. Aus diesem Grunde wird auf eine eingehendere Behandlung unserer diesbezüglichen Versuchsserien verzichtet.

Diskussion.

Wie bereits berichtet wurde, gelang es uns also, die im alkalischen Bereich optimal wirksame Phosphomonoesterase der Oberhefe bis zu einer Aktivität von 614 PE/mg N zu konzentrieren, womit dieses Ferment nur um weniges hinter der mit ihm isodynamen, im sauren Bereich optimal wirksamen Phosphomonoesterase[8] der Oberhefe zurückbleibt. Es besteht Grund zur Annahme, daß das hier beschriebene Ferment schon in verhältnismäßig reiner Form — wenig verunreinigt durch inerte Proteine — vorliegt. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, daß der auf empirische Weise erhaltene Arbeitsgang zur Herstellung des Enzyms noch beträchtlich verbesserungsfähig ist und es möglich sein sollte, größere Ausbeuten an Enzym zu erhalten. Auch die Frage der Kristallisation des Ferments erwartet noch seine Lösung; das Verhalten der einige Male erhaltenen Kristalle läßt allerdings unter der Annahme, daß es sich hier tatsächlich

[8] *O. Hoffmann-Ostenhof, H. Moser* und *F. Neumann*, Mh. Chem. 81, 708 (1950).

um das kristallisierte Ferment gehandelt haben sollte, auf eine große Unbeständigkeit im kristallisierten Zustand schließen.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem Ferment aus Unterhefe, das im Ausgangsmaterial nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Hier handelt es sich bei den von uns erhaltenen Extrakten sicher nicht um Reinpräparate. Eine weitere Konzentrierung erwies sich allerdings bisher wegen der Unbeständigkeit des Enzyms als unmöglich; es ist aber durchaus vorstellbar, daß ein schonenderes Verfahren zu höher konzentrierten und reineren Präparaten führen kann.

Sämtliche angeführten Daten zeigen, daß beide Fermente ziemlich typische Vertreter des Typus A_I in der seinerzeit von *Folley* und *Kay*[9] aufgestellten Systematik der Phosphomonoesterasen darstellen. Substratspezifität, pH-Abhängigkeit, Einfluß von Effektoren, Stabilität und sonstiges Verhalten zeigen kaum irgendeine charakteristische Abweichung von den anderen Fermenten dieses Typus[10].

Es erhebt sich nun die Frage, ob wir auf Grund der berichteten Unterschiede im Verhalten der beiden Enzyme, die ja in mancher Hinsicht charakteristisch, wenn auch nicht sehr groß sind, schließen können, daß wir es mit zwei verschiedenen Enzymindividuen zu tun haben oder ob die beiden Fermente, welche ja aus sehr ähnlichen Ausgangsmaterialien stammen, identisch sind. Die Beantwortung dieser Frage wird dadurch erschwert, daß die zur Verfügung stehenden Enzympräparate sich in ihrer Reinheit stark unterschieden, so daß man annehmen kann, daß manche Verschiedenheiten im Verhalten auf diesen Umstand zurückzuführen sind.

Das Problem mündet aber in die allgemeine, schwer zu beantwortende Frage, ob gleichartig wirksame Enzyme aus verschiedenen Ausgangsmaterialien als identisch anzusehen sind oder nicht, wobei als Kriterium der Identität wohl der chemische Befund Geltung haben muß. Ob wir nun in unserem Falle zwei chemisch identische Wirkstoffe vor uns haben, können wir mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln noch nicht entscheiden, da hierzu analytische Methoden der Eiweißchemie Anwendung finden müßten, welche nur bei höchstgereinigten Präparaten verwendbar sind. Wir müssen die Frage deshalb bis auf weiteres offen lassen. Es mag hier aber festgestellt werden, daß im Falle, daß unsere beiden Fermente tatsächlich identische Enzymindividuen sind, es mit einiger Sicherheit angenommen werden muß, daß der Bindungszustand der Wirkstoffe an die Zellbestandteile der Hefe verschieden ist und daß das Enzym der Oberhefe von Schutzstoffen begleitet wird, welche seinem Analogen aus Unterhefe fehlen, wodurch sich die weitaus geringere Stabilität des letzteren erklären läßt.

[9] *S. J. Folley* und *H. D. Kay*, Ergebn. Enzymforsch. **5**, 159 (1936).

[10] Vgl. bes. *J. Roche* und *Ng. van Thoay*, Adv. Enzymology **10**, 83 (1950).

Zusammenfassung.

Es wird die Gewinnung und Reinigung der alkalischen Oberhefephosphomonoesterase sowie eines neuentdeckten analogen Enzyms aus Unterhefe beschrieben. Das erstgenannte Ferment wurde bis zu einer Aktivität von 614 Phosphataseeinheiten nach *Albers* pro Milligramm Stickstoff konzentriert. Beide Enzyme verhalten sich entsprechend ihrer Substratspezifität, ihren pH-Optima und ihrer Beeinflußbarkeit durch Effektoren völlig entsprechend dem Typus A_I der Phosphomonoesterasen nach *Folley* und *Kay*. Die Frage, ob die beiden Wirkstoffe identisch sind, muß bis auf weiteres offen bleiben.

Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung: α-Thenoylperoxyd[1].

Von

J. W. Breitenbach und **H. Karlinger.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Einleitung.

Zur Aufklärung des Mechanismus der Polymerisationsbeschleunigung durch Benzoylperoxyd wurden schon vor längerer Zeit Versuche mit verschiedenen, substituierten Benzoylperoxyden ausgeführt[2]. Diese Versuche, die aus äußeren Gründen unterbrochen wurden, zeigten, daß das p-Chlorbenzoylperoxyd in seiner polymerisationsanregenden Wirkung dem Benzoylperoxyd sehr ähnlich ist[3] und ließen es daher als Modellsubstanz für die analytische Verfolgung des Einbaus von Peroxydbruchstücken zunächst sehr geeignet erscheinen.

Allerdings stellte sich bald heraus, daß bei der Anregung mit p-Chlorbenzoylperoxyd ein charakteristischer Unterschied gegenüber allen anderen untersuchten Peroxyden auftritt: die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt während einer bestimmten Zeit am Anfang der Reaktion mit der Zeit zu. Diese Erscheinung wurde von *W. Schulz*[4] mit besonders sorgfältig gereinigtem Peroxyd reproduziert.

---

[1] In Analogie zur üblichen Bezeichnung des Benzoylperoxyds verwenden wir die kürzere Bezeichnung α-Thenoylperoxyd an Stelle von Di-α-thenoylperoxyd.

[2] Unveröffentlichte Versuche aus dem Jahre 1943. Ich möchte hier dankend der experimentellen Mitarbeit meines damaligen Laboranten *Heinrich Belohaubek* gedenken, der trotz seiner großen Jugend schon ein ausgezeichneter Experimentator war. Er rückte 1944 zum Kriegsdienst ein und ist nicht mehr zurückgekehrt. *Breitenbach.*

[3] Vgl. die Zusammenstellung bei *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, Mh. Chem. **80**, 463 (1949), Tabelle 3 auf S. 469.

[4] *W. Schulz*, Dissertation Univ. Wien, 1949.

Wir geben in Abb. 1 einen solchen Reaktionsverlauf wieder.

Diese kinetische Sonderstellung ließ es doch ratsam erscheinen, außer dem p-Chlorbenzoylperoxyd noch ein sich völlig regelmäßig verhaltendes Peroxyd zu untersuchen. Dazu kommt noch, daß das p-Chlorbenzoylperoxyd verhältnismäßig schwer löslich ist und daher die quantitative Abtrennung des nicht umgesetzten Peroxyds vom Polymeren bei dem doch sehr geringen Gehalt an gebundenen Peroxydbruchstücken eine sehr heikle Angelegenheit ist.

Wie schon aus unserer kurzen Mitteilung hervorgeht[5], erweist sich das α-Thenoylperoxyd für unsere Zwecke als brauchbar.

Den Angaben, die wir über die Eigenschaften des α-Thenoylperoxyds gemacht haben, fügen wir noch hinzu, daß es in Alkohol verhältnismäßig gut löslich ist, was, wie schon gesagt, für seine Abtrennung vom Polymeren von Bedeutung ist. Die Produkte der verschiedenen Synthesen zeigten bei der jodometrischen Titration in Essigsäureanhydrid[6] einen Peroxydgehalt von 98,8 bis 99,4%.

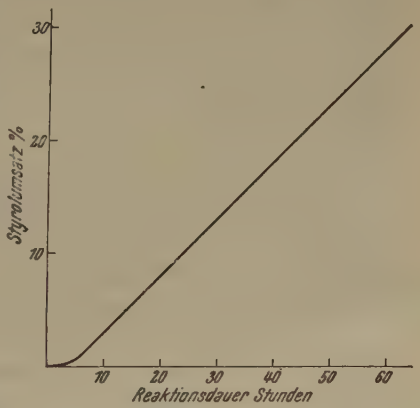


Abb. 1. Polymerisation mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen p-Chlorbenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol bei 50° nach *W. Schulz*.

Versuchsergebnisse[7].

Die Ergebnisse der Versuche im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol, im Temperaturbereich von 40 bis 80° C sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

In Abb. 2 ist ein dilatometrisch gemessener Polymerisationsverlauf bei 70° und $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol wiedergegeben. Eine geeignete Menge der Peroxyd-Styrol-Lösung wurde im Hochvakuum in das Dilatometer eingebracht und das Sinken des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare bei der Reaktionstemperatur verfolgt.

---

[5] *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **80**, 739 (1949). Wir möchten hier einige irrtümliche Angaben in der kurzen Mitteilung richtigstellen. In der Tabelle auf S. 740 sind die auf das α-Thenoylperoxyd bezüglichen Größen zu streichen und dafür einzusetzen: Peroxydumsatz 11,1%, Styrolumsatz 5,83%. Grundviskosität des Polymerisats 0,045 l/g. Der Satz: „Es entstehen verhältnismäßig langkettige Polymerisate", ist daher ebenfalls zu streichen.

[6] *K. Nozaki*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **18**, 584 (1946).

[7] Bezüglich der experiment. Einzelheiten vgl. *H. Karlinger*, Dissertation Univ. Wien, 1950.

Tabelle 1. Zersetzung des α-Thenoylperoxyds in Styrollösung und dadurch angeregte Polymerisation des Styrols.

Nr.	Peroxydkonzentration Mole/Mol Styrol c_p	Polymerisations- Temperatur °C	Polymerisations- Dauer Stdn.	Umsatz an Peroxyd in %	Umsatz an Styrol in %	Polymerisat Grundviskosität in Toluollösung $[\eta]$ lt/g	Polymerisat Mittleres Molgewicht[8] $M \cdot 10^{-3}$	Polymerisat Schwefelgehalt[9] in %	Polymerisat Atome Schwefel Mol Polymeres
1	$2 \cdot 10^{-3}$	40	7	2,37	2,18	0,0905	144	—	—
2	$2 \cdot 10^{-3}$	40	7	2,31	2,21	0,090	138	—	—
3	$2 \cdot 10^{-3}$	40	14	4,34	4,35	0,0905	144	—	—
4	$2 \cdot 10^{-3}$	40	14	4,05	4,20	0,092	148	—	—
5	$2 \cdot 10^{-3}$	60	1	3,70	2,57	0,055	77,6	—	—
6	$2 \cdot 10^{-3}$	60	2	7,10	4,80	0,055	77,6	—	—
7	$2 \cdot 10^{-3}$	70	1	11,10	5,94	0,045	61	—	—
8	$2 \cdot 10^{-3}$	70	0,5	5,15	2,91	0,047	63,6	0,095	1,89
9	$2 \cdot 10^{-3}$	80	0,5	18,20	7,93	0,036	44,9	0,190	2,66
10	$2 \cdot 10^{-3}$	80	0,5	17,55	7,59	0,035	43,9	—	—
11	$1 \cdot 10^{-3}$	70	1	10,21	4,26	0,060	87	—	—
12	$1 \cdot 10^{-3}$	70	2	19,30	8,23	0,061	88	—	—
13	$1 \cdot 10^{-2}$	80	0,5	20,51	15,80	0,018	20	—	—
14	$1 \cdot 10^{-2}$	80	0,5	20,90	15,80	0,018	20	0,44	2,67
15	$5 \cdot 10^{-2}$	80	0,5	27,20	30,00	0,0086	7,8	1,50	3,64

Die Polymerisation beginnt, wie bei den meisten anderen Peroxyden, mit maximaler Geschwindigkeit. Man sieht, daß infolge des linearen Verlaufes des Styrolumsatzes am Anfang aus fast allen unseren Umsatzmessungen Anfangsgeschwindigkeiten berechnet werden können. Nur bei Vers. 15 ist eine größere Korrektur notwendig.

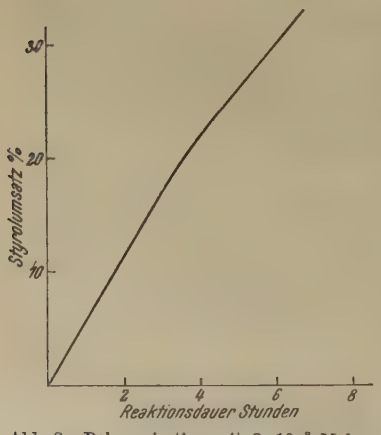


Abb. 2. Polymerisation mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen α-Thenoylperoxyd auf 1 Mol Styrol bei 70° C.

Diskussion der Versuche. Mittlerer Polymerisationsgrad der Polystyrole und Polymerisationsgeschwindigkeit.

In Tabelle 2 sind die aus den Styrolumsätzen und mittleren Molgewichten der Tabelle 1 berechneten kinetischen Anfangsgrößen enthalten[10].

[8] Aus der Grundviskosität berechnet nach der Beziehung $M = 2{,}88 \cdot 10^6 [\eta]^{1{,}247}$, vgl. *J. W. Breitenbach, A. J. Renner, H. P. Frank* und *E. Kindl*, Mh. Chem. **81**, 455 (1950).

[9] Alle in dieser Arbeit mitgeteilten Schwefelgehalte wurden im mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes bestimmt. Vgl. *H. Wagner* und *F. Bühler*, Mikrochem. **36/37**, 641 (1951).

[10] Die Konzentrationen sind immer in Molen auf 1 Mol Styrol angegeben,

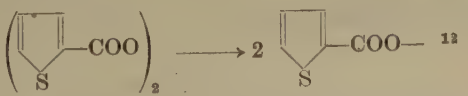
Tabelle 2. Kinetische Größen der Polymerisation.

Peroxydkonzentration c_P	Polymerisationstemperatur °C	Polymerisationsgeschwindigkeit: auf 1 Mol Styrol in 1 Std.		Mittlerer Polymerisationsgrad der Polymerisate $\bar{P} = \frac{k_2}{\sqrt{k_1 k_3 c_P}}$	$v_2/\sqrt{c_P} = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_3}}$	$\bar{P} \cdot \sqrt{c_P} = \frac{k_2}{\sqrt{k_1 k_3}}$	$v_1/c_P = k_1$	$v_2 \cdot \bar{P} = \frac{k_2^2}{k_3}$
		umgesetzte Mole Styrol $v_2 = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} c_P$	gebildete Mole Polymeres $v_1 = k_1 \cdot c_P$					
$2 \cdot 10^{-3}$	40	0,003	$2{,}23 \cdot 10^{-6}$	1400	0,07	62,5	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$	4,34
$2 \cdot 10^{-3}$	60	0,025	$3{,}30 \cdot 10^{-5}$	750	0,55	33,4	$1{,}65 \cdot 10^{-2}$	18,4
$2 \cdot 10^{-3}$	70	0,059	$9{,}79 \cdot 10^{-5}$	600	1,31	26,7	$4{,}89 \cdot 10^{-2}$	35,3
$2 \cdot 10^{-3}$	80	0,159	$3{,}72 \cdot 10^{-4}$	430	3,57	19,1	$1{,}86 \cdot 10^{-1}$	68,0
$1 \cdot 10^{-3}$	70	0,042	$5{,}00 \cdot 10^{-5}$	840	1,33	26,8	$5{,}00 \cdot 10^{-2}$	35,4
$1 \cdot 10^{-2}$	80	0,322	$1{,}72 \cdot 10^{-3}$	190	3,22	18,7	$1{,}72 \cdot 10^{-1}$	60,2
$5 \cdot 10^{-2}$	80	0,643	$8{,}59 \cdot 10^{-3}$	75	2,89	16,8	$1{,}71 \cdot 10^{-1}$	48,3

Zunächst sieht man (Spalte 7), daß für Versuche bei der gleichen Temperatur, aber variierter Peroxydkonzentration das Produkt aus $\bar{P}$ und $\sqrt{c_P}$ in erster Annäherung konstant ist. Das bedeutet, daß innerhalb dieser Näherung keine Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Peroxyd stattfindet, sondern die mittlere Kettenlänge des Polymeren nur durch das Gegeneinanderspiel zwischen Wachstumsreaktion und Abbruchsreaktion bestimmt ist[11].

Man kann der Diskussion der Versuche daher zunächst folgendes Schema zugrunde legen:

Bildung der Radikale:



[12]

Geschwindigkeit $v_1 = + \frac{dc_R}{dt} = k_1 c_P$ (c_R Konzentration der Radikale, c_P Konzentration des Peroxyds).

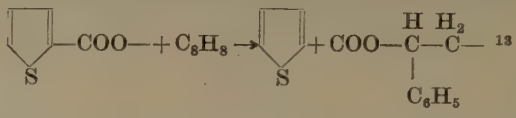
so daß die Anfangskonzentration des Styrols immer 1 ist und daher in den kinetischen Ausdrücken nicht erscheint.

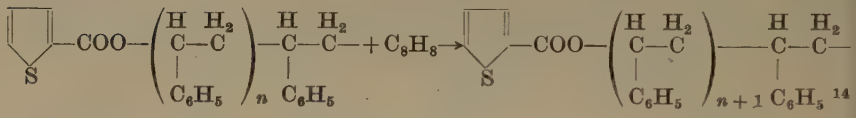
[11] Vgl. *J. W. Breitenbach* und *G. Bremer*, Mh. Chem. 80, 107 (1949).

[12] Daneben findet unter CO_2-Abspaltung wahrscheinlich in einem gewissen Umfang auch die Bildung von Thienylradikalen statt.

[13] Nach Ausmaß der Bildung der Thienylradikale verläuft natürlich ein entsprechender Teil der Reaktion unter Beteiligung von Thienylradikalen.

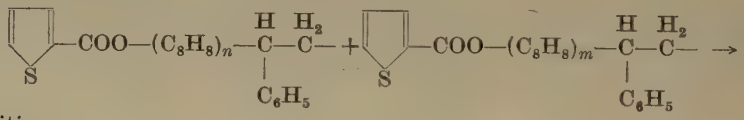
Bildung und weiteres Wachstum der Polystyrolketten:



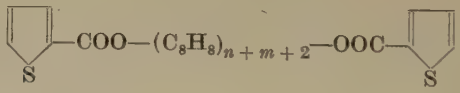


Geschwindigkeit $v_2 = -\frac{dc_M}{dt} = k_2 c_R c_M$ (c_M Konzentration des Monomeren).

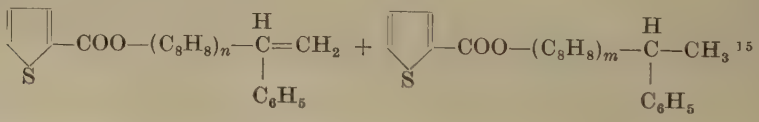
Abbruchsreaktion der Polystyrolketten:



Addition



Disproportionierung



Geschwindigkeit $v_3 = -\frac{dc_R}{dt} = k_3 c_R{}^2$.

Aus diesem Schema erhält man bekanntlich[16] für die stationäre Konzentration der Radikale c_R:

$$c_R = \sqrt{\frac{k_1 c_P}{k_3}},$$

[14] Es ist sicher eine zu weitgehende Vereinfachung, die Reaktionsfähigkeit der primär gebildeten Peroxydbruchstücke und der wachsenden Ketten gleichzusetzen. Hier, wo es nur auf die Ermittlung der Form der Abhängigkeit von der Peroxydkonzentration ankommt, ist diese Vereinfachung unbedenklich.

[15] Die Größe des Schwefelgehaltes der Polymerisate spricht dafür, daß die Abbruchsreaktion tatsächlich eine Addition zweier Radikale und nicht eine Disproportionierung ist. Allerdings zeigen Lichtstreungsmessungen an Lösungen solcher Polymerisate (unveröffentlichte Versuche von *J. W. Breitenbach* und *E. Duch*), daß es sich doch um eine Disproportionierung handeln dürfte. Man muß gegenwärtig wohl noch beide Möglichkeiten in Betracht ziehen.

[16] Vgl. *J. W. Breitenbach*, Mh. Chem. **71**, 721 (1938).

für die Geschwindigkeit des Styrolumsatzes (identisch mit der Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion v_2):

$$v_2 = -\frac{dc_M}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_3}}\, c_P,$$

für den mittleren Polymerisationsgrad der Polymerisate $\overline{P}$:

$$\overline{P} = \frac{k_2}{\sqrt{k_1 k_3 c_P}}.$$

Diese Beziehung gilt bei Abbruch durch Disproportionierung; bei Radikaladdition ist die rechte Seite mit 2 zu multiplizieren.

Die Zahlen in den Spalten 6, 7, 8 und 9 der Tabelle 2 zeigen, daß die quantitativen Folgerungen aus diesem einfachen kinetischen Schema von den Versuchen nur näherungsweise erfüllt werden.

Eine eingehende Diskussion wird an einem umfangreichen Versuchsmaterial über Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung erfolgen[17], doch sei hier schon auf die zwei wichtigsten Punkte hingewiesen, die sich aus den Versuchen bei 80° mit variierter Peroxydkonzentration ergeben.

1. Der Quotient $v_2/\sqrt{c}$ nimmt mit steigender Konzentration ab. Das bedeutet, daß bei höherer Peroxydkonzentration ein geringerer Bruchteil des Peroxyds zur Polymerisationsanregung ausgenützt wird, und zwar entspricht dem Konzentrationsverhältnis 1 : 5 : 25 ein solches der wirksamen Peroxydkonzentration von 1 : 4 : 16.

2. Das Produkt $v_2\overline{P}$ nimmt mit steigender Peroxydkonzentration ab. Das bedeutet, daß doch eine Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Peroxyd stattfindet. Aus der Beziehung

$$1/v_2\overline{P} = k_3/k_2^2 + k_4 c_P/k_2 v_2$$

ergibt sich $k_2^2/k_3 = 75$ und die Übertragungskonstante des Thenoylperoxyds $C = k_4/k_2 = 0{,}11$.

Geschwindigkeit der Peroxydzersetzung.

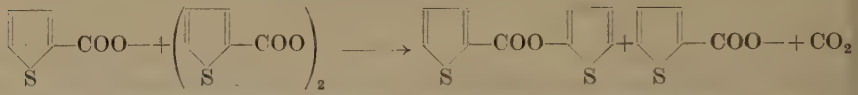
Die Geschwindigkeit der Primärreaktion müßte nach unserem einfachen Schema identisch sein mit der Geschwindigkeit des Peroxydzerfalls.

Aus den Vers. 7, 8, 11 und 12 (Tabelle 1) sieht man, daß bei diesen kleinen Peroxydkonzentrationen die Zersetzung des Peroxyds angenähert nach 1. Ordnung verläuft, was einer monomolekularen Zerfallsreaktion entsprechen kann. Bei höheren Konzentrationen (Vers. 13, 14 und 15 in Vergleich zu 9 und 10) nimmt allerdings die Zersetzungsgeschwindigkeit

[17] *J. W. Breitenbach* und *E. Kindl*, unveröffentlichte Versuche.

stärker als nach 1. Ordnung zu. Das entspricht durchaus dem Verhalten des Benzoylperoxyds in einigen Lösungsmitteln, das besonders von *Nozaki* und *Bartlett*[18] und von *Barnett* und *Vaughan*[19] untersucht wurde.

Die Deutung dieser Konzentrationsabhängigkeit erfolgte durch *Nozaki* und *Bartlett*[18] in dem Sinne, daß neben dem primären Zerfall auch eine Zersetzung des Peroxyds durch die primär gebildeten Radikale stattfindet, z. B. in folgender Weise:



Das Peroxyd wird daher zersetzt nach folgender Gleichung:

$$-\frac{dc_P}{dt} = \frac{1}{2} k_1 c_P + k_4 c_R c_P.$$

Unter gewissen Voraussetzungen kann man nach *Nozaki* und *Bartlett*[18] aus der Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit die beiden Anteile getrennt berechnen. Durch Anwendung des *Nozaki-Bartlett*-Formalismus auf die Vers. 9, 10, 13, 14 und 15 erhält man das Ergebnis, daß bei der Konzentration $2 \cdot 10^{-3}$ 91% des zersetzter Peroxyds dem Primärzerfall entsprechen, bei $1 \cdot 10^{-2}$ 82% und bei $5 \cdot 10^{-2}$ 67%.

Der Rest entspricht der Zersetzung durch Reaktion des Peroxyds mit Radikalen. Würden wir für alle Radikale eine gleiche Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Peroxyd annehmen, so würde das eine entsprechend große Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Peroxyd bedeuten. Es müßten sich dann die mittleren Polymerisationsgrade der bei den drei Peroxydkonzentrationen erhaltenen Polymerisate wie 1 : 0,35 : 0,11 verhalten, während das Verhältnis in Wirklichkeit 1 : 0,44 : 0,175 ist. Das heißt, die wachsenden Ketten reagieren jedenfalls viel zu langsam mit dem Peroxyd, um die zusätzliche Peroxydzersetzung zur Gänze decken zu können. Es müssen daher die unmittelbaren Zersetzungsprodukte des Peroxyds eine größere Reaktionsfähigkeit gegen das Peroxyd besitzen als die wachsenden Ketten.

Peroxydzersetzung und Polymerisation.

Um die Polymerisation quantitativ zum Peroxydzerfall in Beziehung zu setzen, wird man zweckmäßig die Zahl der gebildeten Polymermolekel mit den umgesetzten Molekeln Peroxyd vergleichen. Aus den Angaben der Tabelle 1 erhält man:

[18] *K. Nozaki* und *P. D. Bartlett*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1686 (1946).
[19] *B. Barnett* und *W. E. Vaughan*, J. Physic. Colloid. Chem. **51**, 926, 942 (1947).

Bei $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol werden auf 1 Mol umgesetztes Peroxyd gebildet bei 40° 0,35 Mole Polymeres,

		„	60°	0,46	„ „
		„	70°	0,46	„ „
		„	80°	0,51	„ „
bei $1 \cdot 10^{-3}$	Molen Peroxyd	„	70°	0,50	„ „
„ $1 \cdot 10^{-2}$	„ „	„	80°	0,41	„ „
„ $5 \cdot 10^{-2}$	„ „	„	80°	0,30	„ „

Bezieht man bei den Versuchen bei 80° die Zahl der bei den verschiedenen Peroxydkonzentrationen gebildeten Mole Polymeres auf den Primärzerfall, so sind die entsprechenden Zahlen 0,56, 0,51 und 0,45. Es scheint also beim α-Thenoylperoxyd die Zahl von etwa ½ Mol Polymeres auf ein Mol primär zersetztes Peroxyd eine allgemeine Bedeutung zu haben. Wie man aus der letzten Spalte der Tabelle 1 entnimmt, liegt die Zahl der im Polymeren gebundenen Peroxydbruchstücke doch soweit in der Nähe von zwei (mit Ausnahme des bei der höchsten Peroxydkonzentration gewonnenen Produktes), daß für das Polymere eine lineare Kettenstruktur mit je einem Peroxydbruchstück an jedem Ende zunächst einige Wahrscheinlichkeit hat.

Der Mehrgehalt an Peroxydendgruppen kann z. B. durch Nebenreaktionen des Peroxyds mit Monomeren und Polymeren erzeugt werden[20].

Wenn solche Nebenreaktionen des Peroxyds mit vergleichbarer Geschwindigkeit sowohl mit dem Polymeren als auch dem Monomeren verlaufen, können sie auch zum großen Teil für den nicht im Polymerisat gebundenen Bruchteil des zersetzten Peroxyds verantwortlich sein. Auch bei Vers. 8 ist die analytische Genauigkeit nicht so groß, um bei dem extrem kleinen Schwefelwert einen Durchschnittsgehalt von etwas über 2 Atomen pro Molekel auszuschließen. Der Polymerisationsumsatz

[20] Daß solche Reaktionen tatsächlich stattfinden, wurde im Falle des Polystyrols und o-Chlorbenzoylperoxyds von *A. Renner*, Dissertation Univ. Wien, 1950, gezeigt. 0,01 Mol o-Chlorbenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol durch 4,25 Stdn. auf 70° erwärmt, ergaben ein Polymeres mit 0,84% chemisch gebundenem Chlor. In einem 2. Versuch wurde mit einer chlorfreien Polystyrolfraktion ($\bar{M} \sim 60000$), Benzol und o-Chlorbenzoylperoxyd eine Mischung hergestellt, deren Zusammensetzung dem Reaktionsgemisch des 1. Versuches entsprach, nur daß an Stelle von Monostyrol Benzol enthalten war. Nach ebenfalls 4,25stünd. Erhitzen auf 70° hatte das Polymere nach sorgfältiger oftmaliger Umfällung einen Chlorgehalt von 0,43%. Es kann daher tatsächlich unter geeigneten Bedingungen ein sehr beträchtlicher Bruchteil des Chlorgehaltes durch Reaktionen zustande kommen, die nichts mit der Polymerisation zu tun haben. Dieser Umstand läßt es natürlich, auch bei Abwesenheit von Übertragungsreaktionen mit dem Peroxyd, fraglich erscheinen, ob man auf Grund solcher Endgruppenbestimmungen zwischen Additions- und Disproportionierungsabbruch entscheiden kann.

bei diesem Versuch ist so klein (3%), daß auch hier das Peroxyddefizit durch eine Nebenreaktion zwischen dem Peroxyd und Monomeren gedeckt werden kann. Ein entsprechender Teil der nicht im Polymerisat gebundenen Peroxydbruchstücke ist natürlich auch in den Reaktionsprodukten der Reaktion zwischen Peroxydradikal und Peroxyd vorhanden.

Temperaturabhängigkeit.

Betrachten wir die Temperaturabhängigkeit der bei $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol gemessenen Größen, so ergibt sich, daß alle mit guter Annäherung durch *Arrhenius*-Gleichungen darstellbar sind, und zwar:

Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 (in 1 Std. umgesetzter Bruchteil Styrol):

$$\log v_2 = 12{,}36 - 4660/T;$$

mittlerer Polymerisationsgrad $\overline{P}$:

$$\log \overline{P} = -1{,}55 + 1480/T;$$

Geschwindigkeit der Kettenbildung v_1 (auf 1 Mol Styrol/Std. gebildete Mole Polymeres):

$$\log v_1 = 13{,}92 - 6140/T;$$

Geschwindigkeit der Peroxydzersetzung v_z (in 1 Std. umgesetzter Bruchteil):

$$\log v_z = 15{,}81 - 5750/T;$$

auf 1 Mol Styrol/Std. umgesetzte Mole Peroxyd v_z':

$$\log v_z' = 13{,}11 - 5750/T$$

und schließlich das Verhältnis zwischen der Zahl der gebildeten Mole Polymeres und umgesetzten Mole Peroxyd:

$$\log \frac{v_1}{v_z'} = 0{,}81 - 390/T.$$

Die kinetische Auswertung dieser Beziehungen wird später in einem größeren Zusammenhang erfolgen.

Verzögerung durch Thymochinon.

Um schließlich auch zu quantitativen Angaben über den Aufbau der Polymerisate zu kommen, die bei der Chinonverzögerung entstehen, haben wir besonders in Hinblick auf die merkwürdigen Ergebnisse mit p-Chlorbenzoylperoxyd und Thymochinon[21] auch 2 Versuche mit α-Thenoylperoxyd und Thymochinon ausgeführt.

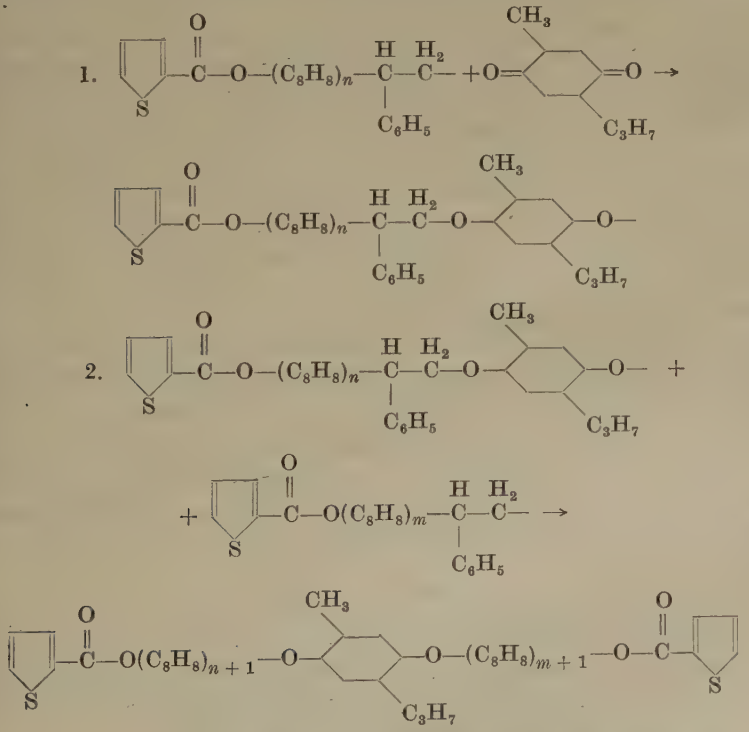
[21] *J. W. Breitenbach*, Mh. Chem. **80**, 737 (1949).

Tabelle 3. Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von α-Thenoylperoxyd und Thymochinon bei 70°.

Peroxydkonzentration Mole/Mol Styrol	Chinonkonzentration Mole/Mol Styrol	Reaktionsdauer in Stdn.	Styrolumsatz in %	Polymerisat: Grundviskosität in Toluollösung $[\eta]$ l/g	Polymerisat: Mittlerer Polymerisationsgrad $\bar{P}$	Polymerisat: Schwefelgehalt in %	Polymerisat: Atome Schwefel pro Mol Polymeres
$2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	3	3,65	0,0213	230	0,31	2,4
$2 \cdot 10^{-3}$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	4	2,18	0,0115	105	0,63	2,2

Die wichtigsten Schlüsse, die sich aus den Versuchen in Tabelle 3 ergeben, sind die folgenden:

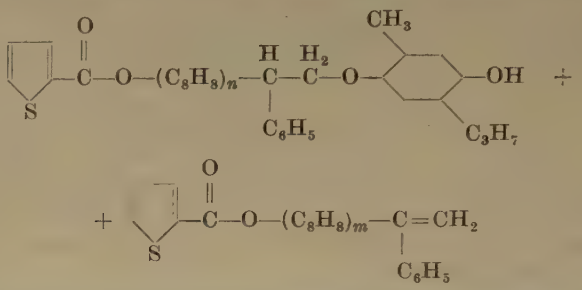
Die Schwefelgehalte der Polymerisate sind etwa die gleichen wie die der ohne Chinon erhaltenen Produkte, und zwar entsprechen sie etwa 2 Atomen Schwefel, also zwei Endgruppen pro Molekel Polymeres. Dieser Befund wird am besten durch die Annahme gedeutet, daß bei Gegenwart von Thymochinon die Abbruchsreaktion in 2 Stufen verläuft:



(I)

Nach dem früher Gesagten ist natürlich auch hier, wenn man nur eine Endgruppe als durch die Polymerisation hervorgerufen ansieht,

die Möglichkeit einer Disproportionierung nicht auszuschließen. Die Endprodukte im obigen Schema hätten dann folgende Struktur:



Das Zwischenprodukt (I) hat praktisch keine Fähigkeit, die Polymerisationskette fortzusetzen, das heißt die Abbruchsreaktion durch das Chinon besteht in der ersten Stufe in der Überführung des wachstumsfähigen Radikals in ein nicht mehr wachstumsfähiges und in der zweiten Stufe in der Reaktion eines nicht mehr wachstumsfähigen Radikals mit einem wachstumsfähigen zum stabilen Endprodukt.

Der Vergleich mit Vers. 8 aus Tabelle 1 zeigt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit viel stärker herabgesetzt wird als der mittlere Polymerisationsgrad. Das steht in einem ausgesprochenen Gegensatz zur Verzögerung der thermischen Polymerisation durch Thymochinon, bei der das umgekehrte der Fall ist. Dieser Gegensatz ist aber durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der thermischen Polymerisation nur eine Art von Radikalen im Spiel ist, während bei Peroxydanregung die primär durch den Peroxydzerfall gebildeten Radikale sich, wie schon das verschiedene Verhalten gegen das Peroxyd selbst zeigt, chemisch von den wachsenden Radikalketten unterscheiden.

Zur Deutung unseres Befundes muß man ganz analog annehmen, daß die Peroxydradikale auch eine größere Reaktionsfähigkeit mit dem Chinon besitzen als die wachsenden Ketten. Die Zahlen der Tabelle 3 bedeuten dann, daß die Peroxydradikale mindestens doppelt so rasch mit Thymochinon reagieren als die wachsenden Ketten, wahrscheinlich aber noch rascher, wenn die Verhältnisse bezüglich Kettenübertragung durch das Chinon ähnliche sind wie bei thermischer Anregung.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Zersetzung des α-Thenoylperoxyds in Styrollösung und die dadurch angeregte Styrolpolymerisation im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol und im Temperaturbereich von 40 bis 80° C untersucht.

2. Die kinetischen Befunde liefern quantitative Beziehungen für die folgenden, in dem untersuchten System auftretenden Reaktionen:

Zerfall des Peroxyds in zwei Radikale (Peroxydradikale);
Bildung wachsender Ketten durch Addition eines Peroxydradikals an eine Styroldoppelbindung;
Reaktion eines Peroxydradikals mit Peroxyd;
Kettenwachstum;
Übertragungsreaktion der wachsenden Kette mit dem Peroxyd;
Kettenabbruch durch Addition zweier wachsender Ketten;
Nebenreaktionen zwischen Peroxyd und Polymerem und zwischen Peroxyd und Monomerem.

3. Die Abbruchsreaktion mit Thymochinon führt zu Polymerisaten, die ebenfalls zwei Peroxydbruchstücke in der Molekel gebunden enthalten. Die Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Thymochinon ist hier stärker als die des mittleren Molgewichtes der Polymerisate, während bei thermischer Polymerisation das Umgekehrte der Fall ist.

Zur Darstellung des p,p′-Dichlorstilbens.

Von

F. Drahowzal.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 5. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Febr. 1951.)

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, bekannte Synthesen von Stilbenen auf p,p′-Dichlorstilben anzuwenden und vergleichend zu prüfen, wobei auch ihre Durchführbarkeit in etwas größerem Maßstab beachtet werden sollte. Da der experimentelle Teil der Arbeit in den ersten Nachkriegsjahren ausgeführt wurde, mußte auch der Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien Beachtung geschenkt werden. Die nachfolgenden Methoden schienen auch unter den damaligen Verhältnissen in größerem Maßstab ausführbar und wurden von mir bezüglich ihrer Brauchbarkeit zur Darstellung größerer Mengen von p,p′-Dichlorstilben untersucht.

Als erste sei die Dehydratisierung von Toluylenhydraten angeführt. Bei der nach einer *Grignard*schen Synthese durchzuführenden Darstellung der Toluylenhydrate wurde von *L. F. Fieser* und Mtb.[1] Phenylmagnesiumhalogenid mit Phenylacetaldehyd umgesetzt, während im allgemeinen Benzylmagnesiumhalogenid mit Benzaldehyd zur Reaktion gebracht wurde. Es wurden auch kernsubstituierte Benzylhalogenide und Benzaldehyde angewendet. Von Interesse ist hierbei die Beobachtung von *F. Bergmann* und Mtb.[2], daß o-Chlorphenyl-magnesiumjodid mit Benzaldehyd 70% Ausbeute, Phenylmagnesiumjodid mit o-Chlorbenzaldehyd dagegen nur 30% Ausbeute an Carbinol gibt.

Nach Abschluß meiner experimentellen Arbeit fand ich, daß *R. E. Lutz* und Mtb.[3] inzwischen ebenfalls zur Gewinnung von p,p′-Dichlor-

---

[1] *L. F. Fieser* und *W. G. Christiansen*, U. S. P. No. 2248019; Chem. Abstr. **35**, 6395[1] (1941).

[2] *F. Bergmann, J. Weizman* und *D. Schapiro*, J. org. Chem. **9**, 408 (1944).

[3] *R. E. Lutz* und *R. S. Murphey*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 478 (1949).

stilben p-Chlorbenzaldehyd mit p-Chlorbenzyl-magnesiumchlorid umgesetzt haben.

P. Pascal und Mtb.[4] berichteten über die Zersetzung von p-Chlorbenzaldazin zu p,p'-Dichlorstilben.

E. Späth[5] hat aus Arylmagnesiumhalogeniden und Chloracetal Äthyläther des Toluylenhydrates gewonnen, die er dann durch Kochen mit 40%iger Schwefelsäure in Stilbene verwandelt hat. Außer unsymmetrischen Stilbenen wurde so auch p,p'-Dichlorstilben dargestellt.

Die Tatsache, daß die Kondensation von 4-Nitrotoluol-2-sulfosäure zu p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure eine großtechnisch durchgeführte Reaktion ist, rechtfertigt, daß ich sowohl die Bildung von p,p'-Dinitrostilben nach *A. G. Green* und Mtb.[6] als auch die von p,p'-Dinitrosostilben nach *O. Fischer* und Mtb.[7], die beide nicht substituiertes p-Nitrotoluol alkalisch kondensierten, näher untersuchte. Nach meinen Versuchsergebnissen muß aber unbedingt abgeraten werden, nach dem Verfahren obgenannter Verfasser p-Nitrotoluol in p,p'-Dinitrostilben überführen zu wollen. Denn die Behandlung größerer Mengen von p-Nitrotoluol mit wäßriger oder alkohol. Alkalilauge als auch mit methylalkohol. Kaliummethylatlösung ergab bei meinen Versuchen jeweils nur den von *H. Klinger*[8] bereits beschriebenen roten, in organischen Lösungsmitteln völlig unlöslichen amorphen Körper unbekannter Konstitution. Ich mußte feststellen, daß es vollkommen ohne Einfluß für den Ablauf der Reaktion war, ob Luft oder Sauerstoff feinst verteilt durch Sinterplatten oder durch bloßes Schütteln mit der Reaktionslösung in Berührung gebracht wurden. Ebenso hatte ich bei der Variierung der Reaktionstemperatur keinen Erfolg. Die direkte Reduktion des amorphen Kondensationsproduktes zu p,p'-Diaminostilben, die *H. Klinger*[8] sowie *F. Bender* und Mitb.[9] mit Zinn und Salzsäure ausführten, bedarf sehr großer Chemikalienmengen. Ebenso umständlich war in diesem Falle auch die elektrolytische Reduktion, da sie äußerst langsam verlief und die als Diaphragma verwendete Tonzelle mit einer harzigen braunen Schicht überzogen wurde.

Auch beim Versuch, p,p'-Dinitrosostilben darzustellen, habe ich unter peinlichster Einhaltung der von *O. Fischer* und Mtb.[7] beschriebenen Arbeitsweise wieder nur obiges amorphes Kondensat erhalten. Diese Reaktion habe ich aber dann nicht weiter verfolgt.

[4] *P. Pascal* und *L. Normand*, Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 1062 (1911).
[5] *E. Späth*, Mh. Chem. **35**, 463 (1914).
[6] *A. H. Green*, *A. H. Davies* und *R. S. Horsfall*, J. chem. Soc. London **91**, 2076 (1907).
[7] *O. Fischer* und *E. Hepp*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2231 (1893).
[8] *H. Klinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 941 (1883); vgl. auch: *W. H. Perkin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1874 (1880).
[9] *F. Bender* und *G. Schultz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 3234 (1886).

Die Umsetzung von Halogenacetalen mit p-Chlorphenyl-magnesiumbromid ist mir mit Chloracetal und bei nicht zu großen Ansätzen befriedigend gelungen, nicht aber mit Bromacetal. Im Falle der Synthese von p,p'-Dichlorstilben scheint folglich die in anderen Fällen gemachte Beobachtung von *E. Späth*[5], daß Bromacetal ähnlich wie Chloracetal reagiere, nicht zuzutreffen. Bromacetal reagierte mit p-Chlorphenylmagnesiumbromid heftig und gab dabei einen Körper von wachsartigem Aussehen, der, unlöslich in Chloroform, beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure grau wurde und nicht in p,p'-Dichlorstilben überging. Keine Abwandlungen der Reaktionsbedingungen, die ich vornahm, wie z. B. Variierung der Konzentration, Arbeiten im inerten Gas (N_2), Erniedrigung der Temperatur oder Zugabe der *Grignard*-Lösung zum Acetal änderten diesen Reaktionsverlauf.

Die von p-Chlorbenzaldehyd ausgehende Darstellung von p,p'-Dichlorstilben durch Überführen des Aldehyds in das Azin und thermische Spaltung desselben ergab ein schwierig zu reinigendes Produkt. Vor allem hatte ich bei der von *P. Pascal* und Mtb.[4] bloß mit 5 g Azin durchgeführten pyrogenen Zersetzung bei größeren Ansätzen insofern Schwierigkeiten, als nur teilweise Zersetzung eintrat und das erhaltene Gemisch von p-Chlorbenzaldazin und p,p'-Dichlorstilben ohne vorherige hydrolytische Spaltung des Azins kaum zu trennen war. Das Azin wurde erst zur Gänze gespalten, als ich die destruktive Destillation nicht bei 11 mm und 300°, sondern bei Normaldruck und 340° ausführte.

Als die beste Methode, die auch auf größere Ansätze anwendbar scheint, hat sich bei meinen Versuchen die über das p,p'-Dichlor-toluylenhydrat verlaufende Synthese erwiesen. Ich setzte p-Chlorbenzyl-magnesiumchlorid mit p-Chlorbenzaldehyd zu p,p'-Dichlor-toluylenhydrat um. Dabei konnte ich die von *J. Schmidlin* und Mtb.[10] beim unsubstituierten Toluylenhydrat gemachte Beobachtung bestätigen, wonach der Aldehyd unbedingt in die *Grignard*-Lösung eingetragen werden muß. Die umgekehrte Arbeitsweise hat auch bei meinen Versuchen nicht das gewünschte Toluylenhydrat ergeben.

Bei der Dehydratisierung des Toluylenhydrates mit 20%iger Schwefelsäure stellte ich dagegen fest, daß diese wesentlich besser verlief, wenn, im Gegensatz zu den Angaben von *J. Schmidlin* und Mtb.[10], vor der Destillation überschüssige Schwefelsäure sorgfältig entfernt worden war.

Experimenteller Teil.

p-Chlorbenzaldehyd.

Den für diese Versuche benötigten p-Chlorbenzaldehyd habe ich nach der modifizierten *Gattermann-Koch*schen Synthese des D. R. P. von *C. F.*

[10] *J. Schmidlin* und *A. Garcia-Banús*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3193 (1912).

Böhringer und Söhne[11] erhalten, indem mit HCl-gesättigtes Chlorbenzol in Gegenwart von wasserfreiem $AlCl_3$ mit CO zur Reaktion gebracht wurde. Die Ausbeute war zwar schlecht, doch dürfte dies weitgehendst auf den zu geringen Druck der mir zur Verfügung gestandenen CO-Gasflasche zurückzuführen sein (35 atü statt der im Patent angegebenen 70 atü).

387 g, mit trockenem HCl gesättigtes Chlorbenzol wurde mit 175 g pulversiertem frisch sublimiertem $AlCl_3$ in einem $^1/_2$-Liter-Rührautoklav mit Silbereinzug eingebracht und mit CO unter 35 atü 10 Stdn. bei 80° reagieren gelassen. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Wasserdampf destilliert und das übergehende Öl anschließend fraktioniert. Bei anfänglich nur wenig vermindertem Druck konnten zunächst 220 g Chlorbenzol wiedergewonnen werden, während 64 g Aldehyd bei 90° im 10-mm-Vak. in CO_2-Atmosphäre überdestilliert wurden (13% d. Th.).

Der Rohaldehyd wurde aus n-Hexan oder Petroläther umkristallisiert, wobei eine geringe Menge im Lösungsmittel vollkommen unlösliche amorphe Substanz anfiel. Das aus mehreren Ansätzen erhaltene Rohprodukt wurde gemeinsam umkristallisiert. 151 g Rohaldehyd ergaben 124 g Reinaldehyd vom Schmp. 48°.

Ber. Cl 25,2, Gef. Cl 24,8.

p-p'-Dichlortoluylenhydrat.

13,7 g Magnesiumgrieß und 41 g p-Chlorbenzylchlorid (es wurde in üblicher Weise durch Seitenkettenchlorierung von p-Chlortoluol gewonnen, Sdp. 88 bis 89°; Seitenkettenchlor [nach *Schulze*]: Ber. Cl 21,86, Gef. Cl 22,2) wurden unter Verwendung von 170 ccm Äther nach der von *H. Suida* und Mtb.[12] angegebenen Arbeitsweise in die *Grignard*-Verbindung übergeführt, von überschüssigem Magnesium dekantiert und zu der zum Sieden erhitzten Lösung innerhalb 3 Stdn. 28,8 g (80% d. Th.) p-Chlorbenzaldehyd zugefügt. Es trat dabei starkes Stoßen und Schäumen der Reaktionsmasse auf. Nachdem noch weitere 30 Min. zum Sieden erhitzt worden war, wurde über Nacht stehen gelassen und wie üblich aufgearbeitet. Noch immer vorhandener p-Chlorbenzaldehyd wurde mit gesättigter Bisulfitlösung soweit abgeschieden, daß die Reaktionsmasse Fuchsin-schwefelige Säure nicht mehr rot färbte. Nach vorsichtigem Verdampfen des Äthers blieben 52 g eines zähen Öles, das, auf —5° C abgekühlt, spontan erstarrte. Nachdem auf Ton abgepreßt worden war, wurde die Kristallmasse erst aus Dekalin und anschließend aus n-Hexan umkristallisiert, wobei 38 g p,p'-Dichlor-toluylenhydrat erhalten wurden (56% d. Th. bezogen auf p-Chlorbenzylchlorid, 69,5% d. Th. bezogen auf p-Chlorbenzaldehyd). Schmp. 74,5° (*R. E. Lutz* und Mtb. Schmp. 74 bis 75°).

$C_{14}H_{12}OCl_2$. Ber. C 62,97, H 4,52, Cl 26,6.

Gef. C 62,62, H 4,53, Cl 26,1.

Dehydratisierung des p,p'-Dichlor-toluylenhydrates.

38 g p,p'-Dichlor-toluylenhydrat wurden 1 Std. mit 20%iger H_2SO_4 am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abtrennen der überschüssigen Säure wurde nach zweierlei Art weiter gearbeitet:

[11] *C. F. Böhringer & Söhne*, D. R. P. Nr. 281212 (B 73443) Kl. 120; vgl. auch *Gelsenkirchner Bergwerks A. G. Schütz*, D. R. P. Nr. 403489.

[12] *H. Suida* und *F. Drahowzal*, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 991 (1942).

1. 26 g des Reaktionsproduktes wurden sofort im Säbelkolben im Vak. zum Sieden erhitzt, wobei offenbar erst die Stilbenbildung erfolgte, da die siedende flüssige Reaktionsmasse plötzlich schlagartig erstarrte. In den Säbelansatz war nichts überdestilliert. Nun wurde mit Wasser neutral gewaschen und destilliert. 7,8 g Pech blieben bei der Vakuumdestillation zurück und es wurden nur 13,5 g p,p′-Dichlorstilben (56% d. Th.) erhalten, die beim Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol 11,8 g Substanz vom Schmp. 176,5° in Form silberglänzender Blättchen ergaben (48,5% d. Th.).

2. 13 g des mit H_2SO_4 behandelten Produktes wurden erst sorgfältig neutral gewaschen, ehe weiter erhitzt und destilliert wurde. Jetzt verblieb bloß 1 g Pech als Rückstand, während 10,4 g p,p′-Dichlorstilben (86% d. Th.) anfiel, aus dem durch Umkristallisieren 8,4 g Reinsubstanz vom Schmp. 176,5° erhalten wurde (69% d. Th.).

Zum Umkristallisieren wurde möglichst wenig reines Chloroform verwendet und erst dann aus der anfallenden Mutterlauge durch Zugabe von Alkohol noch weiteres p,p′-Dichlorstilben ausgefällt. Das aus Chloroform auskristallisierte Produkt war aber reiner als das mit Alkohol gefällte.

p,p′-Dichlorstilben aus p-Cl-Br-Benzol und Bromacetal.

Von den zahlreichen unter vielfach variierten Bedingungen durchgeführten vergeblichen Versuchen sei einer als Beispiel angeführt.

Die aus 4,8 g Magnesiumgrieß, 38,5 g p-Chlor-brom-benzol[13] und 100 ccm abs. Äther bereitete *Grignard*-Lösung wurde konzentriert, indem am Ölbad Äther abdestilliert wurde, bis die Temperatur der *Grignard*-Lösung auf 110° angestiegen war. Die Lösung wurde abgekühlt, ehe 24 g Bromacetal allmählich zugesetzt wurden. Auch unter diesen Bedingungen verlief die zunächst gemäßigt verlaufende Reaktion plötzlich heftig und die Temp. stieg auf 110 bis 120°. Nachdem $^1/_2$ Std. auf dieser Temp. gehalten worden war, wurde erkalten gelassen, mit 100 ccm 40%iger H_2SO_4 versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich der gelblich-weiße wachsartige Kolbeninhalt grau verfärbte. Es hatten sich aber nur Spuren von in Chloroform löslichem p,p′-Dichlorstilben gebildet. Der in Chloroform ungelöst gebliebene Hauptanteil an Reaktionsprodukt war in Äther, Nitrobenzol, Xylol, c-Hexanol und Essigsäureanhydrid unlöslich und ließ sich nicht im Wasserstrahlvakuum destillieren.

p,p′-Dinitrostilben.

Auch hier sei nur ein Beispiel aus zahlreichen Versuchen gebracht:

In einem 500-ccm-Rundkolben, der einen Rückflußkühler mit Natronkalkschutzrohr trug und mit einem Gaseinleitungsrohr mit Glasfritte versehen war, wurden 10 g p-Nitrotoluol in 200 ccm methylalkohol. KOH gelöst. Die Kalilauge war 33%ig und kurz vor ihrer Verwendung unter CO_2-Ausschluß filtriert worden. In die auf 40° erwärmte Lösung wurde unter allmählicher Steigerung der Temp. (bis 70°) Sauerstoff eingeleitet, der durch die Glasfritte feinst verteilt wurde. Die Lösung färbte sich erst kirschrot und wurde dann allmählich braun. Nach 5 Stdn. wurde auf Zimmertemp. abgekühlt und filtriert. Der mit Wasser und Alkohol gewaschene Niederschlag war zweifellos mit dem von *Klinger* beschriebenen amorphen ziegelroten

[13] Dargestellt nach *van der Linde*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **30**, 360 (1911). Schmp. 66°.

Körper identisch, da er sich mit blauer Farbe in Schwefelsäure löste, sich beim Erhitzen zersetzte und noch feucht zu Aminostilben reduziert werden konnte.

Zusammenfassung.

Von den in der Literatur beschriebenen Synthesen zur Gewinnung von an der Äthylenbrücke nicht substituierten Stilbenen wurden zur Darstellung von p,p′-Dichlorstilben jene ausgewählt, die auch bei größeren Ansätzen erfolgversprechend schienen. Als beste Methode zur Darstellung des p,p′-Dichlorstilbens hat sich die über das p,p′-Dichlortoluylenhydrat verlaufende Synthese erwiesen.

Über das Lactucin.

(II. Mitteilung.)

Von

F. Wessely, R. Lorenz und H. Kuhn.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 18. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Nach der Festlegung[1] der zuerst von *G. Schenk* und *H. Graf*[1a] aufgestellten Molekularformel $C_{15}H_{16}O_5$ für das Lactucin, berichtet die vorliegende Arbeit über Versuche, Einblicke in die Konstitution dieses interessanten Naturstoffes zu gewinnen.

Wie bereits *Bauer* und *Brunner*[2] auf Grund eines Verbrauches von Brom festgestellt haben, besitzt Lactucin ungesättigten Charakter. Wir haben Lactucin unter verschiedenen Bedingungen katalytisch hydriert und in allen Fällen ein kristallisiertes Hexahydrolactucin vom Schmp. 184 bis 186° erhalten. Die besten Ausbeuten davon betrugen gegen 40%. Die Mutterlaugen enthielten eine glasige Masse, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Diese zeigte ein geringeres Drehungsvermögen, aber ähnliche Analysenzahlen wie das kristallisierte Produkt. Da auch das polarographische Verhalten dem des kristallisierten Hexahydrolactucins sehr ähnlich ist, handelt es sich hierbei wohl um ein Stereoisomerengemisch, dessen Auftreten bei der Hydrierung des optisch aktiven Lactucins durchaus zu erwarten ist. Die Wasserstoffaufnahme bei der Verwendung von Palladiumtierkohle als Katalysator in Eisessig, Methanol oder Wasser verlief rasch und entsprach der für drei Doppelbindungen berechneten Menge. Bei der Hydrierung in Gegenwart von PtO_2 wurden bis zu 3,5 Molen Wasserstoff aufgenommen, jedoch nur ein kristallisiertes Hexahydrolactucin mit den gleichen Eigenschaften und in ähnlicher Ausbeute, wie oben angeführt, isoliert. Bei

[1] 1. Mitt.: Mh. Chem. **82**, 114 (1951).

[1a] Arch. Pharmaz. **275**, 36 (1934).

[2] *K. H. Bauer* und *K. Brunner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 261 (1937).

einer Mikrohydrierung von kristallisiertem Hexahydrolactucin mit PtO_2 in Eisessig konnte keine Wasserstoffaufnahme beobachtet werden.

Das Hydrolactucin ist in Wasser gut löslich und weist neutralen Charakter auf. Der Laugeverbrauch in der Hitze beweist seine Lactonnatur. Während die Lactontitration des Lactucins infolge tiefergreifender Veränderungen im Molekül zu keinem eindeutigen Ergebnis führt, läßt sich das kristallisierte Hexahydrolactucin zur entsprechenden Oxysäure vom Schmp. 164 bis 167° aufspalten. Der Laugeverbrauch ergibt das der aufgestellten Molekularformel entsprechende Äquivalentgewicht.

Das Diacetyllactucin nimmt bei der katalytischen Hydrierung gleichfalls die drei Doppelbindungen entsprechende Menge H_2 auf. Das aus den Hydrierungsprodukten isolierte kristallisierte Diacetyl-hexahydrolactucin erwies sich mit dem Acetylierungsprodukt des kristallisierten Hexahydrolactucins als identisch. Die Ausbeuten an kristallisiertem Diacetyl-hexahydro-lactucin sind wohl aus den gleichen Gründen, wie beim Lactucin angegeben, unbefriedigend. In beträchtlicher Menge entsteht daneben ein amorphes Produkt.

Wie bereits in der I. Mitteilung berichtet, haben wir das Lactucin mit einer Reihe von Carbonylreagenzien umgesetzt, aber nicht die erwarteten Derivate erhalten. Somit war die Frage nach der Natur des fünften Sauerstoffes noch offen geblieben. Einen Hinweis auf die Carbonylnatur erbrachten uns die im Rahmen dieser Arbeit orientierend angestellten polarographischen Untersuchungen an Lactucin, Diacetyllactucin und hydriertem Lactucin. Einen exakteren Beweis für die Gegenwart einer Carbonylgruppe brachte das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Lactucins. Die Lage des ersten Absorptionsmaximums ($\log \varepsilon = 4{,}17$, $\lambda_{max} = 255\ m\mu$) läßt den Schluß zu[3], daß das Lactucin ein trisubstituiertes α,β-ungesättigtes Keton ist, sofern die für die Absorption verantwortliche Gruppierung in einer geraden Kette oder in einem 6- oder 7-gliedrigen Ring steht. Hingegen erscheint die Möglichkeit, daß die Ketogruppe Bestandteil eines 5-gliedrigen Ringes ist, infolge des sonst zu erwartenden hypsochromen Effektes ausgeschlossen. Das Spektrum des Diacetyllactucins entspricht im wesentlichen dem des Lactucins ($\log \varepsilon = 4{,}17$, $\lambda_{max} = 253\ m\mu$) und gestattet zufolge seiner besseren Löslichkeit auch die Ermittlung des Nebenmaximums ($\log \varepsilon = 1{,}78$, $\lambda_{max} = 340\ m\mu$). Das Hexahydrolactucin besitzt die einer isolierten Carbonylgruppe entsprechende Absorptionsbande ($\log \varepsilon = 1{,}36$, $\lambda_{max} = 291\ m\mu$). Den endgültigen Beweis für die Carbonylnatur des fünften Sauerstoffatoms lieferte die Isolierung eines Hexahydro-lactucin-oxims vom Schmp. 210 bis 212°, das in der üblichen Weise aus dem kristallisierten Hexahydro-

[3] *A. E. Gillam* und *T. F. West*, J. chem. Soc. London **1942**, 486.

lactucin erhalten wurde und die zu erwartenden Analysenzahlen aufwies.

Bezüglich der bereits sicher nachgewiesenen Hydroxylgruppen konnte festgestellt werden, daß sich diese nicht an benachbarten C-Atomen befinden können, da bei der Oxydation von Hexahydrolactucin mit Bleitetraacetat einerseits kein Verbrauch des Oxydationsmittels festgestellt, anderseits das Ausgangsmaterial zurückerhalten werden konnte.

Von zahlreichen Versuchen, Lactucin oder Hexahydrolactucin unter verschiedenen Bedingungen oxydativ abzubauen, führte nur die Permanganatoxydation von Hexahydrolactucin zu einem definierten Abbauprodukt. Während eine wäßrige Lösung von Hexahydrolactucin in der Kälte gegen 3% $KMnO_4$-Lösung stabil ist, mußten in der Hitze bis zur bleibenden Rotfärbung eine 20 Sauerstoffatomen entsprechende Menge $KMnO_4$ zugesetzt werden. Aus den sauren Abbauprodukten isolierten wir durch Hochvakuumdestillation Methylbernsteinsäure, die nach dem Umlösen bei 109 bis 110° *(Kofler)* schmolz, im Gemisch mit synthetisch gewonnener racemischer Methylbernsteinsäure keine Depression zeigte, und deren Methylester den erwarteten Methoxylwert aufwies. Leider erlaubte uns die geringe Ausbeute an Abbausäure nicht die Prüfung auf optische Aktivität.

Bei der Einwirkung von Benzoepersäure auf Acetyllactucin konnte auch nach 16tägigem Stehen bei 0° kein Verbrauch an Benzopersäure festgestellt werden.

Zur Durchführung einer erfolgversprechenden Dehydrierung erschien es uns wünschenswert, zuerst möglichst viele funktionelle Gruppen zu eliminieren. Wir haben daher versucht, die Carbonylgruppe im Lactucin nach *Clemmensen* zu reduzieren, erhielten jedoch nur ölige Produkte, die durch Destillation in 2 Fraktionen getrennt wurden. Die bei 0,02 Torr bis 140° übergehende Fraktion zeigte bemerkenswerterweise eine blaue bis grüne Färbung, während der höhersiedende Anteil ein zähflüssiges gelbes Öl vorstellte. Der Hauptteil der Fraktion I erwies sich als Lacton und besaß charakteristischen Geruch, während ein kleiner unverseifbarer Anteil bei der Destillation im Hochvak. als tiefblau gefärbtes Öltröpfchen überging. Die Analysenwerte des Lactons und des nicht verseifbaren Anteiles lassen die Aufstellung einer Molekularformel zwar nicht zu, weisen aber darauf hin, daß bei der *Clemmensen*-Reduktion von den 5 Sauerstoffatomen wahrscheinlich drei eliminiert wurden.

In gleicher Weise wurde die Reduktion nach *Clemmensen* am kristallisierten Hexahydrolactucin durchgeführt. Ein in minimaler Ausbeute erhaltenes Abbaulacton zeigte keine Tendenz zur Kristallisation. Das Auftreten gefärbter Produkte konnte nicht beobachtet werden.

Schließlich haben wir Hexahydrolactucin mit Chromsäure oxydiert. Das gewonnene amorphe Oxydationsprodukt gab zwar mit p-Nitro-

phenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenylhydrazin Fällungen, doch scheiterten die Versuche, die entsprechenden Carbonylderivate des vielleicht gebildeten Dehydrohexahydrolactucins in reiner Form zu isolieren.

Da nun die Untersuchungen über die Ausschaltung der funktionellen Gruppen zu keinen eindeutigen Resultaten führten, verwendeten wir Lactucin selbst, bzw. Hexahydrolactucin als Ausgangsprodukt für die Dehydrierung. Sowohl bei der Selenhydrierung von Lactucin, als auch bei der Dehydrierung von Hexahydrolactucin mit 10%iger Palladiumtierkohle trat stets neben einem schwach gelblich gefärbten Öl eine blaugefärbte, vermutlich azulenhaltige Fraktion auf.

Wir müssen weitere Dehydrierungsversuche mit größeren Ansätzen abwarten, um das Auftreten von Azulen durch dessen Isolierung sicherzustellen. Das Auftreten eines blaugefärbten Dehydrierungsproduktes deutet immerhin auf Azulen und läßt eine Sesquiterpennatur des Lactucins vermuten.

Zusammenfassend können derzeit folgende Aussagen betreffs der Lactucinstruktur gemacht werden:

Von den 5 Sauerstoffatomen liegen zwei in Form von Hydroxylgruppen, die nicht benachbart sind, 1 Sauerstoffatom in einer Carbonylgruppe und zwei in einer Lactongruppe vor. Von den im Molekül vorhandenen 3 Doppelbindungen muß eine in α,β-Stellung zur Carbonylgruppe liegen. Dem Lactucin muß ein bicyclisches Ringsystem zukommen; es ist möglich, daß es der Klasse der Sesquiterpene angehört.

Experimenteller Teil.

Hydrierung von Lactucin.

a) *Mikrohydrierung.* 4,40 mg Lactucin wurden in der Apparatur nach *Bretschneider* und *Burger*[4] in 5 ml Eisessig mit 3 mg Pd-Mohr katalytisch hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr rasch, war innerhalb 30 Min. beendet und betrug 2,93 Mole H_2.

In gleicher Weise wurden 3,62 mg Lactucin mit 3 mg PtO_2 hydriert. Nach Verbrauch von 3,33 Molen H_2 wurde die Hydrierung abgebrochen, da eine weitere Wasserstoffaufnahme nur mehr sehr langsam erfolgte.

b) *Makrohydrierung.* 4 g Lactucin wurden in 100 ml Wasser in Gegenwart von 0,8 g Pd-Tierkohle im Verlauf von 4 Stdn. hydriert. Die beobachtete Wasserstoffaufnahme entsprach 3,03 Molen H_2. Die filtrierte wäßr. Lösung wurde im Vak. eingedampft und der zähe Rückstand in heißem Essigester gelöst. Beim Erkalten schieden sich 1,6 g kristallisiertes Hexahydrolactucin aus. Nach Umlösen aus wenig Essigester lag der Schmp. bei 184 bis 186° *(Kofler)*. $[\alpha]_D^{17°} = +77{,}3°$ (0,0297 g Sbst. in 1 ml Pyridin).

$C_{15}H_{22}O_5$. Ber. C 63,91, H 7,86. Gef. C 63,90, 63,76, H 7,88, 7,81.

Die Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen eine glasige, amorphe Masse. Ein kleiner Teil wurde zur Gewichtskonstanz gebracht und analysiert. $[\alpha]_D^{22°} = +47{,}6°$ (0,0256 g Sbst. in 1 ml Pyridin).

[4] *H. Bretschneider* und *G. Burger*, Chem. Fabrik **10**, 124 (1937).

$C_{15}H_{22}O_5$. Ber. C 63,91, H 7,86. Gef. C 64,09, H 7,80.

0,2276 g Lactucin wurden in 10 ml Eisessig mit 0,03 g PtO_2 katalytisch hydriert. Da in gleicher Weise wie bei der Mikrohydrierung nach einem Wasserstoffverbrauch von 3,53 Molen innerhalb 100 Min. die weitere Wasserstoffaufnahme nur mehr sehr schleppend erfolgte, wurde die Hydrierung unterbrochen. Aus dem im Vak. eingedampften Reaktionsprodukt konnten durch Behandlung mit Essigester 0,056 g kristallisiertes Hexahydrolactucin isoliert werden. $[\alpha]_D^{17°} = +73{,}33°$ (0,0301 g Sbst. in 1 ml Pyridin).

Lactontitration und Isolierung der Hexahydrolactucinsäure.

0,1043 g kristallisiertes Hexahydrolactucin verbrauchten in der Kälte keine Lauge und wurden daher mit 10,35 ml n/10 NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der Rücktitration wurden 6,62 ml n/10 HCl verbraucht. Aus dem Laugenverbrauch ergibt sich somit ein Äquivalentgewicht von 282,9. Berechnet Ä = 282,3. Die titrierte Lösung wurde mit der berechneten Menge n/10 HCl angesäuert und 12 Stdn. mit Äther extrahiert. Die im Extraktionskolben ausgeschiedenen Kristalle (0,052 g) der Hexahydrolactucinsäure schmolzen bei 152 bis 154° *(Kofler)*. Nach 2maligem Umlösen aus Essigester lag der Schmp. bei 164 bis 167° *(Kofler)*.
Äquivalentgewicht ($C_{15}H_{24}O_6$): Ber. 300. Gef. 292,5 (Makro), 317 (Mikro).

85 mg der erhaltenen Säure wurden in wenig Methanol gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Der ölige Methylester ging bei 0,05 Torr bei 190 bis 200° (Luftbad) als farbloses Öl über.

$C_{16}H_{26}O_6$. Ber. OCH_3 9,87. Gef. OCH_3 9,52.

Hexahydro-diacetyl-lactucin.

a) *Hydrierung von Diacetyllactucin.* 0,2004 g Diacetyllactucin wurden in 15 ml Methanol mit 0,05 g Pd-Tierkohle im Verlauf von 100 Min. hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 2,95 Mole. Aus der im Vak. eingedampften Lösung schieden sich auf Zusatz von Äther weiße Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus wenig Äther bei 164 bis 166° *(Kofler)* schmolzen (40 mg) und mit Diacetyllactucin (Schmp. 163 bis 166° [*Kofler*]) eine deutliche Schmelzpunktsdepression ergaben.

Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge wurde ein amorphes Produkt erhalten.

$C_{19}H_{26}O_7$. Ber. C 62,68, H 7,15, CH_3CO 23,50.
Gef. C 62,55, H 7,23, CH_3CO 23,72.

b) *Acetylierung von Hexahydrolactucin.* 0,150 g kristallisiertes Hexahydrolactucin wurden in 1 ml Pyridin gelöst und nach Zusatz von 1 ml Essigsäureanhydrid 4 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung isolierten wir farblose Nadeln (0,149 g), die nach Umlösen aus Äther-Petroläther bei 164 bis 166° *(Kofler)* schmolzen und mit dem Hydrierungsprodukt des Diacetyllactucins keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

Oxim des Hexahydrolactucins.

0,0428 g Hexahydrolactucin wurden in 5 ml Methanol gelöst, mit einer wäßr. Lösung von 0,020 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und nach Zugabe von 0,015 g Calciumcarbonat 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Einengen im Vak. das Oxim des

Hexahydrolactucins aus, das nach Umkristallisation aus Wasser bei 210 bis 212° *(Kofler)* unter Zersetzung schmolz.

$C_{15}H_{23}O_5N$. Ber. C 60,59, H 7,80, N 4,6.
Gef. C 60,58, H 7,84, N 4,06.

Oxydation von Hexahydrolactucin mit Bleitetraacetat.

1 g Hydrolactucin in 10 ml Eisessig gelöst, wurde mit einer Lösung von 1,7 g $Pb(CH_3COO)_4$ in 40 ml Eisessig versetzt. Nach 5 Stdn. wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Hierbei wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Außerdem wurde die Oydation mit Bleitetraacetat quantitativ verfolgt: 0,0746 g Hydrolactucin und 0,2500 g $Pb(CH_3COO)_4$ wurden in 10 ml Eisessig gelöst und 8 Stdn. stehen gelassen. Hierauf wurde das überschüssige Bleitetraacetat jodometrisch festgestellt. $V_{Na_2S_2O_3}$: 10,2 ml (n/10).

Im Blindversuch wurden von 0,2500 g Bleitetraacetat 10,15 ml n/10 Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Daraus ergibt sich, daß von Hexahydrolactucin kein Bleitetraacetat verbraucht wurde.

Oxydation von Hexahydrolactucin mit $KMnO_4$.

2,65 g amorphes Hexahydrolactucin wurden in 50 ml heißem Wasser gelöst und mit 3%iger $KMnO_4$-Lösung bei 70° oxydiert. Nach allmählicher Zugabe von insgesamt 660 ml Permanganatlösung (entsprechend 20 Sauerstoffatomen) wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, dieser mehrmals mit verd. Sodalösung ausgekocht und die vereinigten Filtrate im Vak. eingeengt. Nach dem Ansäuern mit HCl wurde mit Äther extrahiert und der Ätherextrakt bei 0,03 Torr destilliert. Die zwischen 130 bis 150° (Luftbad) destillierende Fraktion kristallisierte nach kurzer Zeit. Nach 2maligem Umlösen aus Benzol schmolzen die isolierten Kristalle (23 mg) bei 109 bis 111° *(Kofler)* und zeigten mit synthetischer Methylbernsteinsäure keine Schmelzpunktsdepression.

10 mg der Abbausäure wurden mit Diazomethan in der üblichen Weise in den Methylester übergeführt, der bei der Destillation im Kugelrohr bei 12 Torr als farbloses Öl bei 70° (Luftbad) überging.

$n_D^{19,6} = 1{,}423$. (Angeg. v. *Brühl*[5]: $n_D^{19,6} = 1{,}4204$.)
$C_7H_{12}O_4$. Ber. OCH_3 38,7. Gef. OCH_3 38,1.

Reduktion von Lactucin nach Clemmensen (modif. nach *Shaw* und *Robinson*[6]).

1 g Lactucin wurde mit Zinkamalgam, das aus 50 g Zinkstaub nach obiger Methode hergestellt wurde, gemäß der angeführten Vorschrift reduziert. Starke Farbveränderungen, die bei Zusatz von Salzsäure auftraten, zeigten den Eintritt der Reaktion an. Nach 12stünd. Reaktionsdauer wurde, nachdem bei Säurezusatz keine Rotfärbung mehr auftrat, das Gemisch erkalten gelassen und wie üblich aufgearbeitet. Es wurde ein Öl erhalten, das durch Destillation bei 0,05 Torr in 3 Fraktionen zerlegt werden konnte.

Fraktion I: Sdp. 90 bis 110°, geringe Menge eines farblosen Öles;
Fraktion II: Sdp. 115 bis 140°, 0,12 g blaugrün gefärbtes Öl;

---

[5] *J. W. Brühl*, J. prakt. Chem. **47**, 276 (1893).
[6] *R. Robinson* und *R. C. Shaw*, J. chem. Soc. London **1934**, 1497.

Fraktion III: Sdp. 140 bis 165°, 0,31 g zähes gelbes Öl.
Kristallisationsversuche schlugen bei allen 3 Fraktionen fehl.

0,0777 g der Fraktion II wurden in 1 ml Methanol gelöst und mit 5 ml n/10 NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Eine geringe Menge eines blauen Öles blieb als unverseifbarer Anteil zurück, wurde von der alkalischen Lösung mittels Äther abgetrennt und bei 0,05 Torr bei 90 bis 100° destilliert.

Das nach Ansäuern der Lösung mittels Ätherextraktion zurückgewonnene Lacton wurde nochmals mit Lauge verseift. Aus dem Laugenverbrauch ergab sich ein Äquivalentgewicht von 236.

Analyse des Lactons:

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber. C 76,85, H 9,46, Äqu.-G. 234.
$C_{15}H_{24}O_2$. Ber. C 76,22, H 10,24, Äqu.-G. 236.
Gef. C 76,15. H 9,60, Äqu.-G. 236.

Analyse des blauen Öles:

Gef. C 77,27, H 10,27.

Reduktion des Hexahydrolactucins nach Clemmensen (modif.[6]).

0,86 g Hexahydrolactucin wurden in der gleichen Weise wie oben angegeben reduziert und aufgearbeitet. Bei der Hochvak.-Destillation wurde eine geringe Menge eines farblosen Öles (Sdp. $_{0,06\ \text{Torr.}}$ = 150 bis 170°) erhalten, das in der Hitze in Lauge löslich war, aber nicht kristallisierte.

Oxydation des Hexahydrolactucins mit Chromsäure.

Zu einer Lösung von 0,317 g amorphen Hexahydrolactucins in wenig Wasser und 10 ml Eisessig wurden 5,5 ml 30%ige Chromsäurelösung portionenweise hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde nach jedem Zusatz kurz auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Farbumschlag eintrat. Nach 12 Stdn. wurden die Oxydationsprodukte mit Essigester ausgezogen und in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Es wurden hierbei 0,049 saure und 0,155 g neutrale Produkte erhalten. Das amorphe Neutralprodukt gab bei der Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Semicarbacid wohl Fällungen, es konnten aber keine definierten Carbonylderivate isoliert werden.

Versuche zur Dehydrierung von Lactucin bzw. Hexahydrolactucin.

a) *Dehydrierung des Lactucins mit Selen.* Eine Mischung von 2 g Lactucin und 2,5 g Selen wurde 40 Stdn. bei einer Badtemp. von 330 bis 350° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther extrahiert, der Rückstand des Extraktes, eine kleine Menge blaugrünen Öles, wurde mittels Destillation bei 10 Torr in 2 Fraktionen geteilt.

Fraktion I: Kp. 120 bis 140°, gelbes Öl;
Fraktion II: Kp. 150 bis 170°, blaues Öl.

Beide Fraktionen gaben mit Pikrinsäure keine Fällung.

b) *Dehydrierung des Hexahydrolactucins mit Pd-Tierkohle.* 2 g Hexahydrolactucin wurden mit 1 g 10%iger Pd-Tierkohle vermischt und im CO_2-Strom 2 Stdn. auf 280° und 18 Stdn. auf 320 bis 340° erhitzt. Schon nach

kurzer Zeit konnte die Bildung eines lebhaft siedenden blauen Öles beobachtet werden. Der grüngefärbte Ätherextrakt wurde bei 0,1 Torr in 2 Fraktionen zerlegt.

Fraktion I: Kp. 90 bis 110°, blaues Öl 0,16 g;
Fraktion II: Kp. 110 bis 130°, farbloses Öl 0,12 g.

Es verblieb ein zäher Rückstand.

Fraktion I wurde der Azulentrennung nach *Plattner* und *Pfau*[7] unterworfen:

Azulenanteil (?) 0,03 g C 82,58, H 8,88;
Nichtazulenanteil 0,127 g C 84,37, H 9,69.

Beide Fraktionen lieferten keine Pikrate und Trinitrobenzolate.

[7] *Pl. Plattner* und *A. St. Pfau*, Helv. chim. Acta **19**, 858 (1936).

Über hochverzweigte aliphatische Verbindungen.

(I. Mitteilung: Dreifach α-verzweigte Amine)[1].

Von

F. Kuffner und **E. Polke.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 24. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Febr. 1951.)

Dreifach α-verzweigte aliphatische Amine, z. B. das Triisopropylamin, sind bisher nicht bekannt geworden. Dies ist insofern merkwürdig, als die Einführung dreier ringförmiger, also von Natur aus „α-verzweigter" aromatischer oder hydroaromatischer Reste in die Ammoniakmolekel keine Schwierigkeiten bereitet, da sowohl Triphenylamin wie auch Tricyclohexylamin und Tricyclopentylamin bekannt sind. Es schien uns also, daß sterische Momente hier keine prinzipielle Schranke vorstellen, sondern daß die zur Synthese angewandte Methodik den Ausschlag geben könnte.

Ähnliche Verhältnisse haben sich auch beim Studium 3fach α-verzweigter Kohlenstoffverbindungen ergeben: Während das Diisopropylketon mit Isopropyl-Mg-chlorid keine Spur des an sich zu erwartenden Tri-isopropylcarbinols liefert[2], läßt sich mit Hilfe von Lithium diese Verbindung erhalten, wenn auch mit mäßiger Ausbeute (26%)[3]. Arbeitet man jedoch mit Natrium, so kann aus dem Pivalinsäureester sogar das noch stärker verzweigte Tri-t-butylcarbinol gewonnen werden[4].

Diese Befunde sind vor allem deshalb bemerkenswert, weil sich die

---

[1] Zum Teil vorgetragen auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Frankfurt/M. am 17. Juli 1950; Angew. Chem. **62**, 451 (1950).

[2] *A. H. Blatt* und *J. F. Stone* jr., J. Amer. chem. Soc. **54**, 1495 (1930). — *J. B. Conant* und *A. H. Blatt*, ebenda **51**, 1227 (1927). — *J. Stas*, Chem. Zbl. **1925 II**, 1268.

[3] *W. G. Young* und *J. D. Roberts*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1444 (1944).

[4] *P. D. Bartlett* und *A. Schneider*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 141 (1945). — *E. A. Cadwallader*, *A. Fookson*, *Th. W. Mears* und *F. L. Howard*, Chem. Zbl. (Ost) **1949 II**, 1067.

zuletzt genannte Verbindung mit den *Stuart*schen Atomkalotten überhaupt nicht, das Triisopropylcarbinol nur in starrer Anordnung der Atomgruppen aufbauen läßt, wie insbesondere Betrachtungen von *Wolffhardt*[5] gezeigt haben. Wenn auch diese Atomkalotten (wir benutzten *Fisher-Hershberg*-Modelle), wie schon *Stuart* selbst angibt[6], nicht völlig maßstabgetreu sind, so haben sie doch, z. B. in der Hand von *Lüttringhaus*[7], wertvolle Voraussagen bei der Lösung von Fragen sterischer Natur gestattet, welche vom Experiment bestätigt wurden. Anderseits hat gerade wieder *Lüttringhaus* und in neuester Zeit *Briegleb* ebenfalls auf Abweichungen der Modelle hingewiesen[8].

Weder die Umsetzung von Ammoniak mit Isopropylhalogeniden, noch die reduktive Aminierung oder andere, in der Literatur beschriebene Methoden haben bisher über die Stufe des sekundären Amins hinausgeführt, und auch die Technik, welche Diisopropylamin faßweise liefert, scheint bisher Triisopropylamin noch nie isoliert zu haben[9].

Wir haben deshalb die Synthese derartiger Amine auf einem kleinen Umweg versucht. Der leitende Gedanke war dabei der, erst ein einzelnes C-Atom in das Diisopropylamin einzuführen; daß dies keine Schwierigkeiten bereitet, geht daraus hervor, daß Methyl-diisopropylamin[10] und n-Propyl-diisopropylamin[11] bekannt sind. Gelang es ferner, an dieses C-Atom zwei weitere Reste anzubauen, war unser Problem gelöst.

Ein geeigneter Weg dazu bot sich in der Umsetzung dialkylierter Säureamide mit *Grignard*-Verbindungen. Diese Reaktion ist ursprünglich hauptsächlich untersucht worden, um Oxoverbindungen zu erhalten, sie hat aber auch zur Synthese tertiärer, verzweigter Amine gedient. Die meisten methodischen Werke[12] erwähnen sie überhaupt nicht, in einem Buche von *Runge*[13] wird sie als Nebenreaktion bei der oben genannten Bildung von Oxoverbindungen erwähnt. Zur Gewinnung von

---

[5] *E. Wolffhardt*, Chem. Ber. **80**, 64 (1947).

[6] *H. A. Stuart*, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 350 (1934); vgl. Z. Naturforsch. **3 B**, 233 (1949).

[7] Z. B. *A. Lüttringhaus* und *H. Gralheer*, Liebigs Ann. Chem. **550**, 67 (1940). — *A. Lüttringhaus*, ebenda **528**, 223 (1937); Naturwiss. **30**, 40 (1942).

[8] *G. Briegleb*, Angew. Chem. **62**, 262 (1950).

[9] Privatmitteilung der Sharples Chemicals Inc., New York.

[10] *F. Klages, G. Nober, F. Kircher* und *M. Bock*, Liebigs Ann. Chem. **547**, 1 (1941).

[11] *A. Skita, F. Keil* und *H. Havemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1400 (1933).

[12] *C. Weygand*, Organisch-chemische Experimentierkunst, 2. Aufl. 1948. — *A. I. Vogel*, Textbook of Practical Organic Chemistry. 1948. Organic Syntheses, Vol. I bis XXX.

[13] *F. Runge*, Organometallverbindungen. 1944.

Aminen wurde sie erstmalig wohl von *Busch* und *Fleischmann*[14] angewandt, später recht eingehend von *Montagne* und anderen Autoren studiert[15]. *Montagne* hat insbesondere für folgendes Beispiel einen befriedigenden Konstitutionsbeweis beigebracht:

$$C_3H_7 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2 + 2\,CH_3MgJ \rightarrow C_3H_7 \cdot \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}} \cdot N(C_2H_5)_2$$

Um also zu Aminen des Formeltyps II zu gelangen, haben wir Diisopropylformamid (I) mit *Grignard*-Verbindungen umgesetzt.

$$\underset{\displaystyle (CH_3)_2CH}{\overset{\displaystyle (CH_3)_2CH}{\diagdown}}\!\!>\!N \cdot CHO \quad \text{I} \qquad + \; 2\,RMgBr \longrightarrow \qquad \underset{\displaystyle (CH_3)_2CH}{\overset{\displaystyle (CH_3)_2CH}{\diagdown}}\!\!>\!N \cdot CHR_2 \quad \text{II}$$

$$CHO \cdot R \quad \text{III}$$

II a: R = n-C_4H_9
b: R = n-C_3H_7
c: R = C_2H_5

Bei der Darstellung des bisher unbekannten Diisopropylformamides (I) haben wir Ameisensäure im Überschuß angewandt. Bei der Destillation des Amides zeigte sich, daß es mit Ameisensäure ein Azeotrop gibt, das um mehr als 80° höher siedet als die niedriger siedende Komponente. Während nach *Ruhoff* und *Reid*[16] die Dimethylamide der Fettsäuren — mit Ausnahme der Ameisensäure — mit den zugehörigen Fettsäuren Azeotrope geben, welche niedriger sieden als die Komponenten, scheinen Azeotrope zwischen Formamiden und Ameisensäure bisher nicht bekannt geworden zu sein.

Für die weiteren Versuche wurde das Azeotrop völlig entsäuert und mit einem Überschuß *Grignard*-Reagens (Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylbromid wurden angewandt) umgesetzt. Um die gesuchten Dialkylcarbin-diisopropylamine (II) vom gleichzeitig entstandenen Aldehyd III zu befreien, haben wir die mit Schwefelsäure umgesetzte Reaktionsflüssigkeit mit Äther extrahiert.

Zu unserer Überraschung zeigte sich, daß aus der sauren, Bromionen

[14] *M. Busch* und *M. Fleischmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2553 (1910). — Vgl. *C. Béis*, C. R. Acad. Sci. Paris **137**, 575 (1903). — *L. Bouveault*, Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 1324 (1904).

[15] *M. Montagne*, C. R. Acad. Sci. Paris **183**, 216 (1926). — *N. Maxim*, Bull. Soc. chim. France (4) **41**, 809 (1927). — *P. Couturier*, C. R. Acad. Sci. Paris **205**, 800 (1937).

[16] *J. R. Ruhoff* und *E. E. Reid*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 401 (1937); diese Azeotropen sind in dem neuen Werke von *Lecat*, Tables azéotropiques, Brüssel 1949, nicht erwähnt.

enthaltenden Lösung die Bromhydrate der dreifach α-verzweigten Amine (II) mit Äther extrahierbar sind, und zwar um so leichter, je mehr C-Atome R enthält.

Bessere Ausbeuten ergab eine Aufarbeitung durch saure Wasserdampfdestillation des Aldehyds und anschließende alkalische der freien Base. Diese wurde in den untersuchten Fällen als Bromhydrat und durch das gleichfalls gut kristallisierende Chlorhydrat charakterisiert. Beim Versuche, die Base IIa in ein Jodmethylat umzuwandeln, entstand statt des quartären Jodides das Jodhydrat der tertiären Base IIa.

Wir haben die Base IIa in etwas größerer Menge dargestellt und ihren Siedepunkt sowie ihre Molekularrefraktion bestimmt. Ersterer stimmte innerhalb der üblichen Grenzen mit dem nach der *Boiling-Point-Number*-Methode von *Kinney*[17] berechneten überein. Die Molekularrefraktion dagegen lag bemerkenswerterweise um 0,91 Einheiten unter dem berechneten Wert.

Während Versuche von *Maxim*[15] mit kleineren Alkylen mehr Base lieferten als solche mit größeren, haben wir gerade die umgekehrten Erfahrungen gemacht; Äthylbromid gibt geringere Ausbeuten als n-Propyl- und n-Butylbromid, während mit Methyljodid keine Spur Triisopropylamin erhalten werden konnte.

Da die tertiären Basen wesentlich schwerer in Wasser löslich sind als das nur 6 C-Atome aufweisende Diisopropylamin, kann man z. B. im Wasserdampfdestillat durch rasche Titration erst die genannte sekundäre Base titrieren und dann bei langsamer Fortsetzung der Titration auch die langsam in Lösung gehende Base IIa erfassen.

Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Der Sharples Chemicals Inc. bzw. der Airco Corp. (International), New York, möchten wir auch an dieser Stelle für die kostenlose Überlassung von Di-isopropylamin bestens danken.

Experimenteller Teil.

Diisopropylformamid (I).

42,7 g Diisopropylamin wurden mit einem 50%igen Überschuß wasserfreier Ameisensäure 18 Stdn. zum gelinden Sieden auf 200 bis 220° Badtemp. erhitzt. Bei der Destillation über eine kurze *Vigreux*-Kolonne ging nach einem sauer reagierenden Vorlauf bei 186 bis 189° (760 Torr) das Azeotrop in einer Menge von 54 g über. Eine Probe wurde gegen Methylrot titriert: 438,2 mg benötigten zur Neutralisation 11,80 ml n/10 NaOH, das Azeotrop enthielt also rund 28 Mol-% Ameisensäure.

Es wurde mit Äther verdünnt, mit konz. Kaliumcarbonatlösung gründlich entsäuert, mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Ein kleiner Vorlauf zeigte nunmehr basische Reaktion, die Hauptmenge ging an einer *Jantzen*-Kolonne bei 196° (760 Torr) über. Phosphorpentoxyd ent-

wickelte aus diesem reinen Produkt kein CO. Das Diisopropylformamid besaß angenehmen, kampferartigen Geruch, reagierte neutral, und war mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther, anscheinend in allen Proportionen.

$$d_{20}^{20} = 0{,}890, \quad n_D^{20} = 1{,}437.$$

5-Diisopropylamino-nonan (IIa).

Aus 0,4 Mol n-Butylbromid, 10 g Mg und 80 ml absol. Äther wurde eine *Grignard*-Lösung bereitet und dann eine Lösung von 0,08 Mol Diisopropylformamid in 40 ml Äther zutropfen gelassen. Nach dem Stehen bei 18° über Nacht wurde unter Eiskühlung mit 4 n-Schwefelsäure zersetzt und mit Äther im Extraktionsapparat erschöpfend extrahiert. Dabei schied sich im Extrakt das Bromhydrat des 5-Diisopropylamino-nonans in dicken Krusten ab, die meist zu Kügelchen zerfielen.

Präparativ ergiebiger erfolgt die Aufarbeitung der schwefelsauren Lösung durch Wasserdampfdestillation, bis ins Destillat kein Aldehyd mehr übergeht, worauf man alkalisch macht und nun die Base ebenfalls mit Dampf übertreibt.

Bei rascher Titration des Destillates mit n-HCl bis zum Umschlag wird nur das mit übergegangene Diisopropylamin neutralisiert; man gewinnt nun freies 5-Diisopropylamino-nonan mit Ausbeuten bis zu 67%, indem man ausäthert, den Äther mit Kaliumhydroxyd trocknet und die Base bei 243° (760 Torr) oder bei 121° (15 Torr) destilliert.

Dichte und Brechung wurden an drei verschiedenen, von zwei verschiedenen Bearbeitern dargestellten Präparaten eng übereinstimmend gefunden.

$$n_D^{20} = 1{,}4405, \quad d_{20}^{20} = 0{,}8053.$$

$$R_M = 74{,}50. \quad C_{15}H_{33}N, \text{ ber. } R_M \ 75{,}41.$$

Durch Eindampfen der Base mit verd. Salzsäure erhält man das Chlorhydrat, Schmp. 130 bis 132°.

$$C_{15}H_{34}NCl. \text{ Ber. Cl } 13{,}40. \text{ Gef. Cl } 13{,}14.$$

Das Bromhydrat zeigt nach dem Lösen in Alkohol und mehrmaligem Einengen unter Zugabe von Dioxan den Schmp. 179 bis 181°.

$C_{15}H_{34}NBr$. Ber. C 58,42, H 11,12, Br 25,93.

Gef. C *58,77, *58,62, H *11,30, *11,11, Br 25,80, 25,85.

Das Jodhydrat der Base entstand an Stelle des erwarteten Jodmethylates, als 1,4 g Base mit 7,5 g Methyljodid 1 Woche in einer Bombe im siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Beim Öffnen der Bombe entströmte brennbares Gas. Das Jodhydrat des 5-Diisopropylamino-nonans schmolz nach 3maligem Umlösen aus Alkohol-Dioxan bei 202 bis 204°.

$$C_{15}H_{34}NJ. \text{ Ber. J } 35{,}70. \text{ Gef. J } 35{,}74^*, \ 35{,}83^*.$$

$$(C_{16}H_{36}NJ, \text{ d. i. Jodmethylat: Ber. J } 34{,}4.)$$

Zur Bestätigung des analytischen Befundes wurde daraus das Bromhydrat (Schmp. 178 bis 180°) gewonnen und durch Mischprobe identifiziert.

---

[17] *C. R. Kinney*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 3032 (1938).

4-Diisopropylamino-heptan (IIb).

12,3 g n-Propylbromid wurden wie oben mit Diisopropylformamid umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Ätherextraktion als Bromhydrat der Base IIb, welche 30 Stdn. erforderte. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol oder Chloroform, schwer in Äther oder Ligroin. Es schmilzt nach Umkristallisieren aus Alkohol-Dioxan in der oben angegebenen Weise bei 189 bis 191°.

$C_{13}H_{30}NBr$. Ber. C 55,70, H 10,80, Br 28,53.

Gef. C *56,06, H *10,23, Br 28,90.

Ein Teil des Salzes wurde auf freie Base IIb verarbeitet und in das Chlorhydrat umgewandelt. Schmp. 143 bis 145°.

$C_{13}H_{30}NCl$. Ber. Cl 15,00. Gef. Cl 14,80.

Die extrahierte schwefelsaure Lösung wurde zur Entfernung des gebildeten Aldehyds mit Wasserdampf destilliert, dann alkalisch gemacht und weiter destilliert. Die lösliche Base im Destillat (Diisopropylamin) verbrauchte bei rascher Titration 8,0 ml n-HCl, die schwerlösliche tertiäre (IIb) bei langsamer Fortsetzung der Titration noch 2,0 ml. Dadurch erhöht sich die Ausbeute an 4-Diisopropylamino-heptan auf 46%.

An einem Gemisch bekannter Mengen von Diisopropylamin mit 4-Diisopropylamino-heptan konnte nachgewiesen werden, daß die „rasche Titration" eine recht genaue Bestimmung der beiden Basen nebeneinander gestattet.

3-Diisopropylamino-pentan (IIc).

10,9 g Äthylbromid wurden wie oben mit Diisopropylformamid in Reaktion gebracht. Da die Ätherextraktion der schwefelsauren Reaktionsflüssigkeit überaus langsam vor sich ging, wurde erst sauer mit Wasserdampf vom entstandenen Propionaldehyd befreit, abgekühlt, deutlich alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Dem Extrakt wurden die Basen mit verd. Salzsäure entzogen, die saure Lösung eingedampft und das Chlorhydratgemisch aus Alkohol-Dioxan umkristallisiert. Schmp. des 3-Diisopropylamino-pentan-chlorhydrats: 127 bis 129°.

$C_{11}H_{26}NCl$. Ber. C 63,56, H 12,62, Cl 17,07.

Gef. C *63,65, H *12,54, Cl 16,85.

Das Bromhydrat dieser Base (IIc) wurde durch Umsetzung des Chlorhydrats mit wäßr. KBr-Lösung, Eindampfen und Ausziehen mit Chloroform dargestellt. Schmp. 178 bis 180°. Kleine Mengen dieses Bromhydrats können bei 0,01 Torr und 120° (Luftbadtemp.) sublimiert werden; Mischprobe.

Diisopropylamin-bromhydrat.

Im Verlaufe unserer Arbeiten wurde auch das genannte Bromhydrat (Schmp. 250 bis 252°) dargestellt.

Die im Versuchsteil mit einem Sternchen * bezeichneten Analysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums durchgeführt.

Untersuchungen im System Titan—Antimon.

Von

H. Nowotny und **J. Pesl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Im Anschluß an kristallchemische Arbeiten[1] über Legierungen der Übergangsmetalle (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) mit B-Partnern der 5. Gruppe des Periodensystems (P, As, Sb, Bi) wurden die Paare Ti—As, Sb, Bi sowie V—As, Sb, Bi einem vorzugsweise röntgenographischen Studium unterzogen. Es wird hier über das System Ti—Sb berichtet. Die Proben wurden durch Erschmelzen der metallischen Komponenten hergestellt. Zur Vermeidung von Seigererscheinungen vermischten wir die gepulverten Metalle — reines Titan von Degussa und sehr reines Antimon von Neochema — und preßten sie zu Pastillen. Diese wurden in Pythagorasröhrchen von 6,5 mm Dmr. eingefüllt, welche sodann vorsichtig am Gebläse abgeschmolzen und im *Tammann*-Ofen bis auf Temperaturen von 1300 bis 1600° C (für Ti-reichere Proben wurde jeweils höher erhitzt) gebracht werden konnten. Zum Zwecke guter Homogenisierung schüttelten wir die Röhrchen im heißen Zustande gründlich und schreckten anschließend im Wasser ab. Die meisten der auf diese Weise erzeugten Legierungen wurden einer Glühung bei 600° während rund 60 Stdn. unterworfen. Einige Ti—Sb-Legierungen waren langsam abgekühlt. Der Angriff auf die keramische Masse war so mäßig, daß sich eine Analyse erübrigte. Insgesamt stellten wir etwa 35 Proben her, worunter sich Legierungen mit der Zusammensetzung 33,3, 40,0; 50,0; 60,0; 66,6; 75,0 und 80,0 At.-% Ti befanden, die in mehrfacher Art erschmolzen und überprüft wurden. Die Sb-reichen Legierungen lassen sich auch im offenen Tiegel unter Schutzsalz erschmelzen[2].

---

[1] Vgl. *H. Nowotny* und *E. Henglein*, Mh. Chem. **79**, 385 (1948). — *O. Årstad* und *H. Nowotny*, Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 356 (1937). — *H. Nowotny*, Z. Elektrochem. **49**, 254 (1943).

[2] Es zeigte sich, daß dabei wenig reines Titan wegen der vorhandenen Oxyde (Nitride und Karbide) viel schwerer in Lösung zu bringen ist.

Eine thermische Analyse solcher Sb-reicher Proben (wenige Gew.-% Ti) ergab eine Reaktionstemperatur, die nahe dem Schmelzpunkt des reinen Antimons liegt (Entartung); die Liquiduslinie steigt bereits bei etwa 0,5 Gew.-% Ti auf 680° an. Dieser Befund erfährt seine Bestätigung in den Gefügebeobachtungen, die als primäre Kristallart $TiSb_2$ neben einer Sb-Matrix erkennen lassen. Die Schliffbetrachtung der Legierungen im ungeätzten Zustande zeigt mit zunehmendem Ti-Gehalt die Zweiphasenfelder: $Sb + TiSb_2$, $TiSb_2 + TiSb$, $TiSb + Ti_4Sb$. Wegen der schwierigen Herstellung Ti-reicher Legierungen brachen wir die Untersuchung über 60 Gew.-% Ti ab. Einwandfrei ist die Umhüllung der grauen TiSb-Kristalle durch $TiSb_2$ (hellgrau) zu sehen. Außerdem bestehen Anzeichen für ein Eutektikum zwischen TiSb und der noch Ti-reicheren Phase, deren Zusammensetzung offenbar bei etwa 80 At.-% liegen muß. Von dieser Kristallart abgesehen, kann man auf einen ganz ähnlichen Aufbau wie bei dem Paar Chrom—Antimon[3] schließen.

Die röntgenographische Analyse geschah an Hand von Pulveraufnahmen an abgeschreckten und getemperten Legierungen. Dabei fanden wir in Übereinstimmung mit dem metallographischen Ergebnis einheitliche Diagramme für $TiSb_2$, TiSb sowie für eine Ti-reiche Phase. Die dazwischenliegenden Konzentrationen konnten durch Überlagerung der Linien dieser Phasen bzw. jener von Antimon gedeutet werden. Eine Legierung mit 75 At.-% Ti setzt sich aus TiSb und Ti_4Sb zusammen. Eine meßbare Gitteränderung von Antimon in Sb-reichen Legierungen tritt nicht auf. Demnach scheint keinerlei Löslichkeit für Titan zu bestehen.

Die Phase $TiSb_2$. Die Pulveraufnahme dieser läßt sich mit einer tetragonalen Zelle mit den Abmessungen

$$a = 6{,}65_3\, k\, X \cdot E,$$

$$c = 5{,}80_5\, k\, X \cdot E \text{ und } c/a = 0{,}87_3$$

indizieren und weist die Auslöschungen auf: $(h\, k\, l)$ nur mit $h + k + l = 2\, n$ und $(0\, k\, l)$ nur mit $k = 2\, n$ und $l = 2\, n$. Es ist daher Isotopie mit der C 16-Struktur[4] nahegelegt. Mit dem Parameter $x = 0{,}158$ ergibt sich, wie nachstehende Tabelle 1 beweist, vollkommene Übereinstimmung zwischen geschätzten und berechneten Intensitäten. Eine Vergrößerung des Parameters, was z. B. bei $MnSn_2$ der Fall ist und an Stelle der Paarbildung der B-Atome eine 3er Koordination (Wabennetze) liefert[5], kann auf Grund der Intensitätsfolge an den Interferenzen (440), (530), (611), (613), (554), (714) ausgeschlossen werden.

[3] Vgl. *M. Hansen*, Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer-Verlag. 1936.

[4] Bezeichnungen nach Strukturbericht.

[5] *H. Nowotny* und *K. Schubert*, Z. Metallforsch. 1, 17 (1946).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von $TiSb_2$ und Intensitätsberechnung (Cu—K-Str.).

$10^3 . \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 . \sin^2 \Theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. ber.
70,1	70,5	(002) β (211)	mm	9,8
85,5	84,7	(211)	sst	52,0
97,6	97,3	(112)	m	9,1
108,2 *K*	107,4	(220) β (310)	ss	2,0
124,3	124,2	(202)	m	8,6
134,3	134,2	(310)	mst	11,5
—	177,9	(222)	—	0,0
184,0	—	β (213)	ss	—
191,7	192,1	(321)	sss	0,8
204,7	204,7	(312)	s—ss	3,7
214,6	214,7	(400)	ss	1,3
225,4	225,8	(213)	st	11,5
235,0	—	β (004) β (402)	sss	—
241,0	241,6	(330)	ss	2,7
246,2	245,8	(411)	m	8,1
255,3	—	β (332)	sss	—
268,2	268,4	(420)	ss	1,5
284,8	282,1	(004)	mst *d*	2,3
	285,2	(402)		4,9
311,9	308,9	(114)	mst	0,0
	312,1	(332)		7,6
333,1 *K*	333,1	(323) β (521)	ss	0,2
338,9 *K*	335,8	(204)	sss	0,1
	338,9	(422) β (314)		0,0
—	348,9	(510)	—	0,0
	353,1	(431)	—	0,1
386,5	386,1	(413)	ms	3,0
392,6	389,4	(224)	sss	0,4
406,3	406,8	(521)	mst	5,7
416,6	416,3	(314)	m	3,6
418,3	419,4	(512)	sss	0,7
428,7	429,4	(440)	sss	0,7
452,9	456,3	(530)	sss *d*	0,6
483,4	483,1	(600)	ss	1,8
—	494,2	(433)	—	0,0
498,3	496,8	(404)	ss	0,7
	500,0	(422)		0,2
508,7	507,9	(215)	s	3,2
524,4	523,6	(334)	ss	1,7
	526,8	(532)		0,0
512,2	514,2	(611)	sss	0,4
—	536,8	(620)	—	0,2
547,1	547,9	(523)	mst	4,1
551,4	550,5	(424)	s	1,1
	553,6	(602)		1,5

K = Koinzidenz, *d* = diffus.

$10^3 . \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 . \sin^2 \Theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. ber.
566,1	567,9	(541)	m	2,6
607,4	607,3	(622)	sss	1,5
—	615,2	(325)	—	0,1
—	621,5	(631)	—	0,0
—	631,0	(514)	—	0,0
636,1	634,7	(006)	sss	0,4
654,5	655,2	(613)	sss	0,4
661,1	661,5	(116)	sss	0,6
669,4	668,2	(415)	ss	1,0
	671,0	(710)		0,2
	671,0	(550)		0,0
690,5	688,4	(206)	sss	0,8
695,4	697,8	(640)	sss	0,5
708,1	708,9	(543)	m *d*	2,5
	711,5	(444)		1,0
727,0	728,9	(721)	ss	1,6
740,0	738,3	(534)	ms	0,9
	741,5	(552)		0,1
	741,5	(712)		1,9
—	742,0	(226)	—	0,0
—	762,6	(633)	—	0,0
766,4	765,2	(604)	mst *d*	3,3
	766,7	(642)		3,6
	768,7	(316)		0,7
778,1	778,4	(730)	m *d*	2,5
	776,3	(435)		0,0
—	818,9	(624)	—	0,3
828,0	828,0	α_1 (525)	ms	3,2
832,0	834,0	α_2 (525)	ss	1,6
	834,6	α_1 (651)		0,4
—	838,6	α_2 (651)	—	0,2
846,1	847,0	α_1 (732)	ms	1,6
	848,0	α_1 (406)		1,6
849,8	851,0	α_2 (732)	ss	0,8
	852,0	α_2 (406)		0,7
—	858,9	(800)	—	0,0
868,0	869,9	(723)	ss	2,2
872,7	874,0	α_1 (336)	ms	3,2
878,5	878,9	α_2 (336)	ss	1,5
887,5	888,0	α_1 (741)	mst	1,1
		α_1 (811)		3,5
891,8	892,2	α_2 (741)	s—ss	0,5
		α_2 (811)		1,7
—	903,1	(426)	—	0,0
—	912,6	(820)	—	0,2
927,7	927,5	α_1 (802)	m	0,2
	929,0	α_1 (217)		3,9
933,0	932,0	α_2 (802)	ss	0,1
	933,5	α_2 (217)		1,9
938,2	937,3	(615)	sss	0,7

$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. ber.
953,2	953,1	(554) / (714)	sss *d*	0,0 / 0,8
962,9	964,0	α_1 (660)	ms—s	2,6
968,0	969,1	α_2 (660)	sss	1,3
975,0	975,2	(653)	ms *d*	1,0
	978,0	(644)		1,6

Als Röntgendichte errechnet sich unter Annahme eines vollständigen Gitters der erstaunlich hohe Wert von $\varrho_{TlSb_2} = 7{,}53$ g/ccm, der über jenem von Antimon und natürlich auch erheblich über der interpolierten Dichte liegt. Als kürzeste Abstände ergeben sich in Å:

$$\text{Ti—Ti} = 2{,}90,$$

$$\text{Ti—Sb} = 2{,}90,$$

$$\text{Sb—Sb} = 2{,}97.$$

Zwei nächste Nachbarn: Sb—Sb befinden sich in einer Entfernung von 3,38 Å, sind also gegenüber dem einen Sb-Atom merklich weiter entfernt, so daß die Paarbildung ausgeprägt wird. Außerdem ist ein Sb von 4 + 4 Sb-Atomen entsprechend 3,55 bzw 3,58 Å umgeben. Man findet durch die Sb-Paare wieder den Anschluß an die bei Disulphiden und Diphosphiden (bzw. ihren Homologen) auftretenden S_2 (Se_2, Te_2)—P_2 (As_2, Sb_2)-Gruppen, die im Pyrit- bzw. Markasittyp vorkommen. Bei diesen sind allerdings die B—B-Abstände noch kürzer. Auf die Verwandtschaft zwischen C 16- und C 2-Typ wurde bereits von *H. J. Wallbaum*[6] aufmerksam gemacht. Je metallischer der Charakter des B-Atoms, um so mehr wird die höhere Koordination angestrebt. Der Existenzbereich des C 16-Gitters erstreckt sich demnach für MB_2-Verbindungen (M = Übergangsmetall, B = Metametall[7] oder Metalloid), was den B-Partner betrifft, auf die 3., 4. und 5. Gruppe.

Die Phase TiSb. Sie zeigt ihre hohe Stabilität in den gut durchgebildeten Kristallen sowie auch in den deutlichen Röntgenaufnahmen. Die Pulverdiagramme können mit einer hexagonalen Zelle indiziert werden, wobei

$$a = 4{,}06_2\, k\, X \cdot E,$$

$$c = 6{,}29_3\, k\, X \cdot E \text{ und } c/a = 1{,}55$$

ist. Die in der Tabelle 2 angeführte Auswertung und Berechnung der Intensitäten gibt die Bestätigung, daß es sich um den hier auch zu erwartenden B 8-Typ handelt. Als Röntgendichte wurde $\varrho = 6{,}27$ g/ccm

[6] Z. Metallkunde **35**, 200 (1943).

[7] Bezeichnung nach *W. Klemm*, siehe FIAT-Berichte, Anorg. Chemie 1949.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von TiSb und Intensitätsberechnung (Cu—K-Str.).

$10^3 \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int ber.
52,9	—	β (10$\bar{1}$1)	s	—
60,2	60,0	(0002)	sss	1,7
64,0	64,0	(10$\bar{1}$1)	st	18,9
69,6	*C* 16	$TiSb_2$ (002) β (211)	ss	—
84,5	*C* 16	$TiSb_2$ (211)	mst	—
88,4	—	β (10$\bar{1}$2)	s	—
96,5	*C* 16	$TiSb_2$ (112)	ss	—
109,2	109,0	(10$\bar{1}$2)	st—mst	8,6
122,6	*C* 16	$TiSb_2$ (202)	sss	—
134,3	*C* 16	$TiSb_2$ (310)	ss	—
147,0	147,0	(11$\bar{2}$0)	mst	7,0
184,0	184,0	(10$\bar{1}$3)	mst	3,9
—	196,0	(20$\bar{2}$0)	—	0,05
207,5	207,0	(11$\bar{2}$2)	s	1,7
211,8	211,0	(20$\bar{2}$1)	m	3,1
224,0	*C* 16	$TiSb_2$ (213)	m	—
240,2	240,0	(0004)	s	1,0
256,1	256,0	(20$\bar{2}$2)	m	3,1
269,9	—	β (20$\bar{2}$3)	sss	—
282,4	*C* 16	$TiSb_2$ (402) (004)	ss	—
290,3 *K*	289,0	(10$\bar{1}$4) + β (21$\bar{3}$1)	sss	0,1
309,5	*C* 16	$TiSb_2$ (332)	sss	—
331,4	331,0	(20$\bar{2}$3)	ms	1,4
—	343,0	(21$\bar{3}$0)	—	0,05
358,0	358,0	(21$\bar{3}$1)	m	2,4
386,7	387,0	(11$\bar{2}$4)	mst	2,7
402,9	403,0	(21$\bar{3}$2)	m	2,1
413,2	*C* 16	$TiSb_2$ (314) (512)	sss	—
423,5	424,0	(11$\bar{1}$5)	s—ss	0,9
—	436,0	(20$\bar{2}$4)	—	0,05
440,8	441,0	(30$\bar{3}$0)	s—ss	1,1
478,2	478,0	(21$\bar{3}$3)	m	1,6
501,7	501,0	(30$\bar{3}$2)	ss	0,4
533,1	—	β (31$\bar{4}$1)	sss	—
541,8	540,0	(0006)	sss	0,1
571,3	571,0	(20$\bar{2}$5)	ss	0,7
—	583,0	(21$\bar{3}$4)	—	0,05
588,5	588,0 } 589,0 }	(22$\bar{4}$0) } (10$\bar{1}$6) }	ms	{ 0,9 { 0,7

K = Koinzidenz, d = diffus.

$10^3 \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. ber.
—	637,0	$(31\bar{4}0)$	—	0,05
652,0	648,0	$(22\bar{4}2)$	ms	0,4
	652,0	$(31\bar{4}1)$		1,4
667,7	*C* 16	$TiSb_2$ (415) (710) (550)	sss	—
683,2	681,0	$(30\bar{3}4)$	ms *d*	1,7
(680,8—685,7)	687,0	$(11\bar{2}6)$		0,4
697,0	697,0	$(31\bar{4}2)$	s *d*	1,3
705,0	*C* 16	$TiSb_2$ (543)	sss	—
717,6	718,0	$(21\bar{3}5)$	ms *d*	1,4
736,3	736,0	$(20\bar{2}6)$	s *d*	0,7
760,5	*C* 16	$TiSb_2$ (642) (604) (633)	ss	—
772,3 *K*	772,0	$(31\bar{4}3) + \beta\,(32\bar{5}1)$	ms	1,5
783,9 *K*	784,0	$(40\bar{4}0)$	ss	0,05
	784,0	$(10\bar{1}7) + \beta\,(0008)$		0,8
799,5	799,0	$(40\bar{4}1)$	ss	0,8
828,0	828,0	$(22\bar{4}4)$	mst *d*	2,1
843,5	844,0	$(40\bar{4}2)$	ms *d*	0,8
871,6	877,0	$(31\bar{4}4)$	sss *d*	0,1
883,0	883,0	$(21\bar{3}6)$	mst	2,0
888,6	*C* 16	$TiSb_2$ (811)	sss	—
919,3	919,0	$(40\bar{4}3)$	ss	1,3
930,9	931,0	$(32\bar{5}0)$	s—ss	0,05
	931,0	$(20\bar{2}7)$		1,4
944,7	944,2	α_1 $(32\bar{5}1)$	m	2,2
949,4	949,0	α_2 $(32\bar{5}1)$	ss	1,0
958,9	958,2	α_1 (0008)	ss	0,5
962,9	963,3	α_2 (0008)	sss	0,2

ermittelt. Da die Lage des homogenen Bereiches von TiSb aus metallographischen Untersuchungen nicht ganz zuverlässig war, kontrollierten wir diese durch Intensitätsberechnungen für teilweise Auffüllung der Ti-Atome (bis $Ti_{2+1}Sb_2$) sowie auch für eine Defektstruktur (bis $Ti_{2-2/3}Sb_2$), indem vorausgesetzt wurde, daß Ti und Sb bezüglich der Plätze nicht austauschbar sind. Beide Möglichkeiten scheiden jedoch eindeutig aus. Ein röntgenographisch feststellbarer Homogenitätsbereich fehlt merkwürdigerweise ebenso wie bei $TiSb_2$, obzwar bei dem benachbarten TiTe sogar ein lückenloser Übergang von TiTe (B 8) zu $TiTe_2$ (C 6) erfolgt[8]. Andrerseits sieht man bei einem Vergleich mit Cr (Mn, Fe, Co, Ni) Sb, daß die Neigung zur Auffüllung bereits bemerkbar wird. Damit wird die Stabilität bei 50 At.-% wahrscheinlich. Gemäß der Stellung

[8] *P. Ehrlich*, Habil.-Arbeit 1945, Danzig.

der beiden Partner findet man, wenn wir TiSb den Phasen VTe (1,61) und Mn Sb (1,40) gegenüberstellen, ein mittleres Achsenverhältnis, das im B 8-Typ ein sinnfälliger Ausdruck für Zusammensetzung und Art der Komponenten ist[9, 10].

Als interatomere Abstände errechnet man in Å:

$$\text{Ti—Ti} = 3{,}15,$$

$$\text{Ti—Sb} = 2{,}82,$$

$$\text{Sb—Sb} = 3{,}92.$$

Der große Abstand zwischen den Metallatomen deutet auf nur schwache homöopolare Zusatzkräfte Ti—Ti im Sinne *Klemms*.

Die analogen Phasen treten im System Ti—Bi nicht auf.

Zusammenfassung.

Das System Titan—Antimon wurde bis etwa 60 Gew.-% Ti röntgenographisch, gefügeanalytisch sowie teilweise durch thermische Analyse untersucht.

Antimon löst Titan praktisch nicht.

Es konnten folgende Phasen mit engem Homogenitätsbereich festgestellt werden: $TiSb_2$, TiSb und mindestens eine Ti-reichere Phase. Auf der Sb-Seite ist das Zustandsdiagramm ähnlich wie Cr—Sb aufgebaut.

Die Kristallstrukturen von $TiSb_2$ (C 16-Typ) und TiSb (B 8-Typ) wurden bestimmt. Die Achsen sind: $a = 6{,}65_3\ k\ X \cdot E$, $c/a = 0{,}87_3$ bzw. $4{,}06_2\ k\ X \cdot E$ und $c/a = 1{,}55$.

Die beiden Phasen werden mit Rücksicht auf ihre Nachbarphasen gleicher Struktur erörtert.

Den Treibacher Chemischen Werken A. G. sagen wir an dieser Stelle für wertvolle Unterstützung unseren besten Dank.

---

[9] *F. Laves* und *H. J. Wallbaum*, Z. angew. Mineral. 4, 17 (1941).

[10] *H. Nowotny*, *K. Schubert* und *U. Dettinger*, Z. Metallforsch. 1, 137 (1946).

Untersuchungen im System Titan—Blei.

Von

H. Nowotny und **J. Pesl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 11. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Als weiterer Beitrag über den Aufbau von Titanlegierungen[1] wurde das Paar Titan—Blei mikroskopisch und röntgenographisch studiert. Die Herstellung der Legierungen aus reinem Titan (Degussa) und reinstem Blei erfolgte in der gleichen Weise wie bereits beschrieben[1]. Ein Angriff auf die Pythagorasröhrchen konnte nicht beobachtet werden. Die Proben waren allerdings merklich von Mikrolunkern durchsetzt. Die Ti-Pb-Legierungen hatten metallisch glänzendes Aussehen und wiesen nur selten einen ganz schwachen Oxyd- bzw. Nitridbelag auf.

Ein Teil der Proben wurde sowohl in stark abgeschrecktem wie in langsam abgekühltem Zustand untersucht. Der maximale Ti-Gehalt, der nach der Röhrchenmethode ohne Schwierigkeiten erreicht werden konnte, betrug 62,5 Gew.-% Ti. Die röntgenographische Identifizierung zeigte, daß bis zu dieser Konzentration lediglich eine einzige Ti-reiche Phase neben Blei auftritt. Nach der Titanseite zu bleiben die Verhältnisse vorerst noch ungeklärt.

Wir fanden, daß Proben nahe der Zusammensetzung Ti_4Pb mikroskopisch weitgehend homogen sind. Röntgenographisch sieht man allerdings auch noch bei 53,5% Ti Spuren von Blei, doch dürfte es sich dabei um nicht völlig abreagiertes Blei handeln, das ein außerordentlich gutes Streuvermögen besitzt. Ferner ist ein Ausseigern des niedrig schmelzenden Bleis nicht ganz hintanzuhalten.

Die bezüglich der Linienlage vollkommen übereinstimmenden Debyediagramme bei den verschiedenen Legierungen deuten, von den Pb-Linien abgesehen, auf eine dem reinen Titan ganz ähnliche Struktur hin mit dem Unterschied, daß zahlreiche schwache Interferenzen neben den

---

[1] *H. Nowotny* und *J. Pesl*, Mh. Chem. **82**, 336 (1951).

charakteristischen Linien der dichten Packung erscheinen. Ein Diagramm der Legierung mit 62,5 Gew.-% Ti gibt nachstehende Auswertung (Tabelle 1); die Pulveraufnahme läßt sich einwandfrei mit einer hexagonalen Elementarzelle:

$$a = 2\,a' = 5{,}97_3\,k\,X \cdot E, \qquad c/a = 0{,}809_6$$
$$c = 4{,}83_6\,k\,X \cdot E, \qquad c/a' = 1{,}619_2$$

indizieren.

Die stärksten Reflexe können jedoch auch mit a und c indiziert werden, das heißt es liegt eine Überstruktur der hexagonalen Packung nach $2\,a' = a$ vor. Das Gitter ist daher offensichtlich isotyp mit $D\,0_{19}$[2].

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme der Ti—Pb-Phase mit Intensitätsberechnung (ohne Absorption).

10^3 sin.² Θ gef.	10^3 sin.² Θ ber.	Index	Int. gesch.	Int. gef.	10^3 sin.² Θ gef.	10^3 sin.² Θ ber.	Index	Int. gesch.	Int. gef.
21,9	22,2	$(10\bar{1}0)$	s	11,4	266,8	266,4	$(22\bar{4}0)$	m	8,9
39,1	—	β $(10\bar{1}1)$	—	—	288,7	288,6	$(31\bar{4}0)$	sss	0,7
47,6	47,6	$(10\bar{1}1)$	mst	27,5	301,4	301,4	$(30\bar{3}2)$; β $(22\bar{4}2)$	s K	1,2
67,0	66,6	$(11\bar{2}0)$	ms	12,1					
72,8	—	β $(20\bar{2}0)$	ss	—	314,3	314,0	$(31\bar{4}1)$	s	3,8
84,5	—	β (0002)	sss	—	317,6	317,4	$(20\bar{2}3)$	mst d	9,9
88,9	88,8	$(20\bar{2}0)$	m	13,4	355,5	355,2	$(40\bar{4}0)$	sss	1,4
93,4	—	β $(20\bar{2}1)$	m—ms	—	368,0	368,0	$(22\bar{4}2)$	mst	9,9
101,7	101,6	(0002)	m—mst	14,3	382,4	380,6	$(40\bar{4}1)$	mst d	7,4
114,7	114,2	$(20\bar{2}1)$	sst	53,4		384,0	$(21\bar{3}3)$		2,7
123,8	123,8	$(10\bar{1}2)$	ss	2,5	390,9	390,2	$(31\bar{4}2)$	sss	0,9
136,7	—	β $(11\bar{2}2)$	sss	—	406,3	406,4	$(00\bar{0}4)$	ss	1,5
147,7	—	β $(21\bar{3}1)$	sss	—	—	421,8	$(32\bar{5}0)$	—	0,4
		$(21\bar{3}0)$;			—	428,4	$(30\bar{3}3)$	—	0
155,2	155,4	β $(20\bar{2}2)$	s K	1,9	—	428,6	$(10\bar{1}4)$	—	0,4
168,0	168,2	$(11\bar{2}2)$	s—ms	6,2	447,7	447,2	$(32\bar{5}1)$	ss	2,2
181,3	180,8	$(21\bar{3}1)$	m	9,1	456,4	456,8	$(40\bar{4}2)$	ss	1,8
190,8	190,4	$(20\bar{2}2)$	ms—m	7,9	466,9	466,2	$(41\bar{5}0)$	ss—sss	1,4
199,1	199,8	$(30\bar{3}0)$	ss	2,6	473,8	473,0	$(11\bar{2}4)$	ss—sss	1,4
216,1	—	β $(22\bar{4}0)$	ss	—	—	491,6	$(41\bar{5}1)$	—	0
—	225,2	$(30\bar{3}1)$	—	0	493,0	493,2	$(20\bar{2}4)$	ss	1,7
250,8	250,8	$(10\bar{1}3)$	ss	2,7	517,4	517,2	$(31\bar{4}3)$	ss	1,8
257,6	257,0	$(21\bar{3}2)$; β $(20\bar{2}3)$	ss K	1,7	526,2	523,4	$(32\bar{5}2)$; β $(42\bar{6}1)$	sss K	0,6

[2] Bezeichnung nach Strukturbericht.

Fortsetzung der Tabelle 1.

$10^3 \sin^2\Theta$ gef.	$10^3 \sin^2\Theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. gef.	$10^3 \sin^2\Theta$ gef.	$10^3 \sin^2\Theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. ge
550,5	—	β (22$\bar{4}$4)	sss	—	783,9	783,6	(50$\bar{5}$3)	sss	1
—	555,0	(50$\bar{5}$0)	—	0,2	790,4	789,8	(51$\bar{6}$2)	ss	0,
—	561,8	(21$\bar{3}$4)	—	0,6		790,4	(21$\bar{3}$5)		2,
567,9	567,8	(41$\bar{5}$2)	ss	2,3	799,5	799,2	(60$\bar{6}$0)	s—ss	3,
582,5	580,4	(50$\bar{5}$1)	m *d*	0,9	—	821,4	(43$\bar{7}$0)	—	0,
	583,8	(40$\bar{4}$3)		4,4	—	824,6	(60$\bar{6}$1)	—	0
—	599,4	(33$\bar{6}$0)	—	0,6	828,0	828,2	(32$\bar{5}$4)	sss	0,
606,5	606,2	(30$\bar{3}$4)	sss	1,1	—	834,8	(30$\bar{3}$5)	—	0
621,0	621,6	(42$\bar{6}$0)	sss	1,4	847,3	846,8	(43$\bar{7}$1)	mst *d*	2,
647,9	647,0	(42$\bar{6}$1)	mst *d*	8,5		850,2	(42$\bar{6}$3)		11,
	650,4	(32$\bar{5}$3)		1,7	870,4	865,8	(52$\bar{7}$0)	s *d*	1,
—	656,6	(50$\bar{5}$2)	—	0,3		872,6	(41$\bar{5}$4)		3,
657,8	657,2	(10$\bar{1}$5)	sss	0,8	—	891,2	(52$\bar{7}$1)	—	0
672,6	672,8	(22$\bar{4}$4)	m-ms	5,8	900,4	900,8	(60$\bar{6}$2)	m *d*	9,
688,1	688,2	(51$\bar{6}$0); β (42$\bar{6}$3)	sss. *K*	0,3	915,5	914,4	(0006)	s *d*	1,
						916,8	(51$\bar{6}$3)		3,
—	694,8	(41$\bar{5}$3)	—	0	923,1	923,0	(43$\bar{7}$2)	s	1,
695,4	695,0	(31$\bar{4}$4)	sss	0,6		923,6	(31$\bar{4}$5)		3,
701,8	701,0	(33$\bar{6}$2)	sss	1,2	—	936,6	(10$\bar{1}$6)	—	0,
713,7	713,6	(51$\bar{6}$1)	sss	1,8	954,6	954,6	(61$\bar{7}$0)	sss	0,
723,9	723,2	(42$\bar{6}$2)	m *d*	3,0	961,6	961,4	(50$\bar{5}$4)	sss	0,
	723,8	(20$\bar{2}$5)		4,5	968,0	967,4	(52$\bar{7}$2)	ms	6,
733,2	—	β (6062)	sss		980,1	980,0	(61$\bar{7}$1)	m	6,
762,0	761,6	(4044)	sss	1,6		981,0	(11$\bar{2}$6)		4,

K = Koinzidenz, d = diffus.

Als pyknometrische Dichte wurde 7,27 g/ccm ermittelt und dies gibt, wenn wir an Stelle von Ti_3Pb mit Ti_4Pb gemäß Ti_3 ($Pb_{0.8}Ti_{0.2}$) rechnen, $Z = 2{,}0$. Ein ganz analoger Fall liegt in der Phase $Mn_{11}Sn_3$ vor[3], die ebenfalls in dieser Struktur kristallisiert. Die Verwandtschaft ist eine sehr weitgehende, wenn man die Reihe Ti—V—Cr—Mn—Fe—Co—Ni einerseits und die homologen Metalle Sn—Pb andrerseits betrachtet. Bei der gleichfalls isotypen Struktur Ni_3Sn, die sich folgerichtig an Ti_3 ($Ti_{0.2}Pb_{0.8}$) und Mn_3 ($Mn_{0.15}Sn_{0.85}$) anschließt, haben wir das Idealverhältnis A_3B erreicht. Mit den Punktlagen der Raumgruppe D_{6h}[4]

[3] *H. Nowotny* und *K. Schubert*, Z. Metallforsch. **1**, 17 (1946).
[4] *H. Dehlinger*, Z. anorg. allg. Chem. **194**, 223 (1936).

6 Ti in 6 *h*) x, 2 x, 1,4; 2 $\bar{x}$, $\bar{x}$, 1/4; x, $\bar{x}$, 1/4; $\bar{x}$, 2 $\bar{x}$, 3/4; 2 x, x, 3/4; $\bar{x}$, x, 3/4; 0,4 Ti und 1,6 Pb statistisch,
in 2 *c*) 1/3, 2/3, 1/4; 2/3 1/3 3/4
ergibt sich für einen Parameter $x = 5/6$ (Idealparameter der dichten Packung) *gute* Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (Tabelle 1). Die Intensitäten wurden ferner für eine Idealzusammensetzung (Ti_3Pb) und verschiedene Parameter ermittelt, doch treten dann in allen Fällen merkliche Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung auf. Die verschiedenen Parameter der DO_{19}-Struktur werden neuerdings von *E. Hellner*[5] erörtert.

Als kürzeste Abstände errechnen sich: 2,97 bzw. 2,99 Å. Entsprechend den Radien von Ti und Pb für 12er Koordination (1,45; 1,75) würde dies für eine schwache Kontraktion in der Phase Ti_4Pb sprechen. Die ganzen Ergebnisse sind aber auch mit einer etwas Ti-reicheren Zusammensetzung (etwa Ti_5Pb) verträglich. Man erkennt bereits aus den Gitterkonstanten, daß die Zelle von Ti_4Pb wegen des größeren Pb-Radius gegenüber dem Ti-Gitter aufgeweitet ist.

Interessant wäre die Kenntnis der Ti-reichen Seite, ob festes Titan merkliche Mengen an Blei aufnimmt, so daß die Überstruktur, ähnlich wie bei Mg—Cd[4], aus einer Mischkristallreihe gebildet wird oder ob Ti_4Pb, wie dies auch bei Mn—Sn vorliegt, stets durch einen heterogenen Bereich vom Ti—Mk getrennt ist.

Die entsprechende Phase im System Ti—Bi, die bis etwa 54 Gew.-% Ti ebenfalls als einzige intermediäre Kristallart auftritt, hat ein dem Ti_4Pb ganz ähnliches Diagramm, doch besitzt sie offensichtlich eine geringere als hexagonale Symmetrie.

Zusammenfassung.

Im System Ti—Pb wurden Legierungen bis zu Gehalten von 62,5% Ti hergestellt. Eine röntgenographische Untersuchung ergibt den Nachweis einer Phase mit $D\,0_{19}$-Typ. Ihre Zusammensetzung dürfte etwa bei Ti_4Pb liegen. Im System Ti—Bi ist die analoge Kristallart strukturell eng verwandt, aber von niedrigerer Symmetrie.

Die dazu isotypen Kristallarten verwandter Systeme werden in diesem Zusammenhang diskutiert.

Weitere Phasen außer den Reinkomponenten wurden nicht gefunden.

Den Treibacher Chemischen Werken A. G. sagen wir hier unseren besten Dank.

---

[5] *E. Hellner*, Z. Metallkde. **41**, 401 (1950).

Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen.

II. Mitteilung: Über das 1,2,4,5-Dibenzpyren.

Von

A. Zinke und W. Zimmer.

Mitbearbeitet von **R. Ott.** Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 18. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

In der LX. Mitteilung[1] über Perylen und seine Derivate gaben wir einen kurzen Bericht über unsere weiteren Untersuchungen des von *B. Schiedt*[2] aus Chrysen (I) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Benzol dargestellten Kohlenwasserstoffs. Die Ergebnisse dieser Arbeiten erbringen den Beweis, daß die Annahme *Schiedts*, sein Kohlenwasserstoff sei ein Dinaphthoperylen IIa, nicht zutrifft. Bei der Umsetzung von Chrysen in Benzol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bildet sich vielmehr unter Kondensation der beiden Ausgangsstoffe ein Dibenzpyren. Zu dieser Auffassung führte uns das Ergebnis der Versuche, die wir in dieser Mitteilung eingehend beschreiben.

Die Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffs lieferte Werte, die mit den von *Schiedt* erhaltenen übereinstimmen und die der Formel $C_{24}H_{14}$ entsprechen. Die von ihm nach der Methode von *Rast* erhaltenen Molekulargewichte veranlaßten *Schiedt*, dem Kohlenwasserstoff die Formel $C_{36}H_{20}$ zuzuschreiben, die sich in den CH-Werten kaum von der von uns aufgestellten unterscheidet. Da die Bildung einer Verbindung dieser Summenformel aus Chrysen durchaus möglich ist, fanden wir zunächst keinen Anlaß, an ihrer Richtigkeit zu zweifeln. Erst beim eingehenderen Studium der Abbauprodukte ergaben sich Unstimmigkeiten, die uns veranlaßten, das Molekulargewicht des vermeintlichen Dinaphthoperylens zu überprüfen. Die bei mehreren Bestimmungen nach der Methode von

[1] Mh. Chem. **81**, 783 (1950); diese Abhandlung gilt als I. Mitteilung dieser Reihe; siehe auch *A. Zinke*, Mh. Chem. **82** (1951), im Druck.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1248 (1938).

Fromm und *Friedrich*[3] gefundenen Werte entschieden zugunsten der von uns aufgestellten Formel, mit der die Annahme, der Kohlenwasserstoff entstehe aus 2 Molekülen Chrysen durch Dehydrierung und Zusammenschluß, unvereinbar ist. Er muß sich vielmehr aus Chrysen durch Abspaltung von 2 H-Atomen und Hinzutritt des Restes C_6H_4 bilden. Seine Entstehungsreaktion ist demnach eine Kondensation von Chrysen (I) mit Benzol zu 1,2,4,5-Dibenzpyren (III). Dieser Auffassung entsprechen die Ergebnisse der Abbauversuche und die Resultate der von *W. Berndt* und *E. Schauenstein*[4] ausgeführten spektroskopischen Untersuchungen. Letztere zeigen auch eine gute Übereinstimmung der Absorptionskurve des *Schiedt*schen Kohlenwasserstoffs mit jener des 1,12-Benzperylens, das ja als Pyrenderivat, und zwar als 1,10,2,3-Dibenzpyren (IIb) aufgefaßt werden kann.

Wie schon *Schiedt* fand, entstehen bei der Oxydation mit Chromsäure ein Chinon und eine Chinoncarbonsäure. Nach *Schiedt* sollte das Chinon der Formel $C_{36}H_{18}O_3$ entsprechen, auf die auch unsere Analysenwerte stimmen. Die Ableitung einer Verbindung dieser Zusammensetzung von einem Dinaphthoperylen (IIa) bereitet wegen des dritten Sauerstoffatoms Schwierigkeiten. Unsere Formel des Kohlenwasserstoffs ergibt für das Chinon das gleiche Atomverhältnis, aber die Molekularformel $C_{24}H_{12}O_2$. *Schiedt* schließt Orthostellung der Chinoncarbonyle aus, da er eine Reaktion mit o-Phenylendiamin nicht feststellen konnte. Wie wir fanden, reagiert unter energischeren Bedingungen das Chinon glatt mit o-Phenylendiamin unter Bildung eines Azins. Mit Natronlauge gibt es auch eine für o-Chinone typische Farbreaktion: die heiße alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge tief blaugrün; die Farbe verschwindet allerdings beim Schütteln mit Luft nicht. Dieser Befund und die Ergebnisse des Abbaues des Chinons sind am besten mit der Strukturformel IV vereinbar. Das Azin entspricht dann V, die acylierten Hydrochinone IVa[2,17] (Ac. = —$COCH_3$, bzw. —$CO \cdot C_6H_5$).

Durch Chromsäure erfolgt ein Abbau des Chinons zu einer Säure $C_{23}H_{12}O_4$. Diese auch aus dem Kohlenwasserstoff III direkt darstellbare Verbindung enthält ein C-Atom weniger als die Ausgangssubstanzen (III bzw. IV). Die Säure muß demnach durch Aufsprengung eines Ringes entstanden sein. Wie Benzil-o-carbonsäuren[5] und die von *R. Scholl*[6] studierten α-Anthrachinoncarbonsäuren bzw. deren Derivate ist sie imstande, auch in einer isomeren Form zu reagieren.

---

[3] Z. angew. Chem. **39**, 824 (1936).
[4] Mh. Chem. **82** (1951), im Druck.
[5] *A. Hantzsch* und *A. Schwiete*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 213 (1916).
[6] *R. Scholl* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 616, 1278, 1295, 1424 (1929); Liebigs Ann. Chem. **493**, 56; **494**, 201 (1932).

Im Gegensatz aber zu den Ergebnissen von *R. Scholl*[7], der bei der Veresterung der Anthrachinon-1-carbonsäure nur normale Ester erhalten konnte, gelang uns die Darstellung isomerer Methylester, die sich nicht nur im Verhalten, sondern auch spektroskopisch unterscheiden. Der über das Silbersalz dargestellte Ester entspricht der offenen, normalen Form, der durch Umsetzung mit Methylalkohol und Salzsäure erhaltene, der Lacton- (Pseudo-) Form. Die freie Säure liegt nach dem Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung überwiegend in der Lactonform vor. Mit dieser Auffassung steht auch im Einklang, daß bei der Zinkstaubdestillation der Säure keine Dekarboxylierung erfolgt; es bildet sich vielmehr unter Reduktion der Carbonylgruppe und des Lactonringes ein Kohlenwasserstoff, aus dem durch Oxydation mit Chromsäure die ursprüngliche Säure zurückerhalten werden kann. Der gleiche Kohlenwasserstoff entsteht auch bei der Natronkalkdestillation des Chinons IV offenbar über die Glykolsäure VII. Verbindungen letzterer Art werden bekanntlich durch Einwirkung von Alkalilaugen aus o-Diketonen bzw. o-Chinonen[8] gebildet. Beim Übergang des Chinons in die Säure wird jedenfalls der chinoide Kern aufgesprengt unter Entstehung der 1,2,3,4-Dibenz-anthrachinon-(9,10)-1,2-benz-1′-monocarbonsäure (VIa_1), die nach der spektroskopischen Untersuchung überwiegend in der Lactonform VIb_1 vorliegt. Dem bei ihrer Zinkstaubdestillation sich bildenden Kohlenwasserstoff kommt dann wohl die Struktur VIII zu. Wie schon oben erwähnt, entsteht letzterer auch bei der Natronkalkdestillation des Chinons IV; diese Bildungsweise entspricht dem unter analogen Bedingungen erfolgenden Übergang des Phenanthrenchinons in Fluoren[9].

Daß die Säure im Sinne der Formeln VIa und VIb zu reagieren vermag, konnten wir durch Darstellung der isomeren Methylester VIa_2 und VIb_2 nachweisen. Für die angenommene Struktur VI der Säure sprechen nicht nur ihr Übergang in den Kohlenwasserstoff VIII durch Zinkstaubdestillation und dessen Rückoxydierbarkeit zur Säure, sondern auch die Bildung von Phenanthren bei ihrer Natronkalkdestillation und die von Phenanthrencarbonsäuren bei ihrer Alkalischmelze[2]. Die beiden letztgenannten Säuren lassen sich zu Phenanthren dekarboxylieren[2]. Die Monocarbonsäure stimmt in den Eigenschaften und im Schmelzpunkt mit der schon bekannten Phenanthren-1-carbonsäure (Xa)[10] überein, was schon *Schiedt*[2] festgestellt hat. Die zweite, bei der Alkalischmelze entstehende Säure (Schmp.: 314 bis 317°) ist, wie ihre analytischen Daten

[7] *R. Scholl* und *J. Donat*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1295 (1929).

[8] *A. Baeyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 123 (1877). — *P. Friedlaender*, ibid. 534. — *R. Anschütz* und *F. R. Japp*, ibid. **11**, 211 (1878).

[9] *R. Anschütz* und *G. Schultz*, Liebigs Ann. Chem. **196**, 45 (1879).

[10] *L. F. Fieser*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4110 (1932); Chem. Zbl. **1933 I**, 229.

zeigen, eine Phenanthren-dicarbonsäure, die jedoch mit keiner der bekannten identisch ist. Wir nehmen an, daß ihre Carboxyle 1,9-Stellung inne haben (Xb), denn sie läßt sich nicht anhydrisieren. Alle Versuche, sie zu einer Phenanthren-chinon-carbonsäure zu oxydieren, verliefen ergebnislos. In dieser Hinsicht verhält sie sich anscheinend ähnlich wie einige von *E. Mossetig* und *A. Burger*[11] untersuchte Disubstitutionsprodukte des Phenanthrens, bei denen eine Oxydation zu Phenanthrenchinonabkömmlingen auch nicht gelang.

Aus der Säure VI das schon bekannte 1,2,3,4-Dibenzanthrazen bzw. das entsprechende Chinon zu erhalten, ist uns bisher nicht geglückt; die Versuche ihrer Decarboxylierung mit Natronkalk führten zum Phenanthren[17].

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus der Säure VI ein kristallisiertes Reaktionsprodukt, das einen unscharfen Zersetzungspunkt aufweist und im Rohzustande eine Acetylgruppe enthält. Beim Umkristallisieren aus Toluol steigt der Zersetzungspunkt an und nähert sich dem der freien Säure VI. Auch die Analysenwerte zeigen die Abspaltung der Essigsäure an. Vielleicht liegt eine Verbindung vom Typus eines gemischten Anhydrids vor, wie sie *R. Scholl*[12] auch bei α-Anthrachinoncarbonsäuren gefunden hat. Auch die von *Scholl* beschriebenen Verbindungen sind wenig beständig.

Durch Reduktion der Abbausäure erhält man eine acetylierbare Verbindung, die jedenfalls der Formel IXa entspricht. Sie ist in wäßriger Natronlauge in der Kälte wenig löslich, beim Erwärmen löst sie sich mit orangegelber, der Küpe der Säure entsprechender Farbe auf; beim Schütteln mit Luft schlägt die Farbe nach hellgelb um. Das auch in heißer, verdünnter Natronlauge unlösliche Acetylderivat IXb kann sowohl durch reduzierende Acetylierung der Säure (VI) wie auch durch die ihres Methylesters erhalten werden.

Die durch Oxydation aus der Säure Xa erhältliche 9,10-Phenanthrenchinon-monocarbonsäure-1 (XI) liefert in alkalischer Lösung über orangerot eine reoxydable grünlichgelbe Küpe. Die orangerote Stufe bleibt in Gegenwart von Calciumionen aus; Küpensalz ruft in diesem Falle zunächst eine tiefgrüne Färbung hervor, die dann in grünlichgelb umschlägt. Ob dieses Verhalten analytisch verwertbar ist, wollen wir erst prüfen.

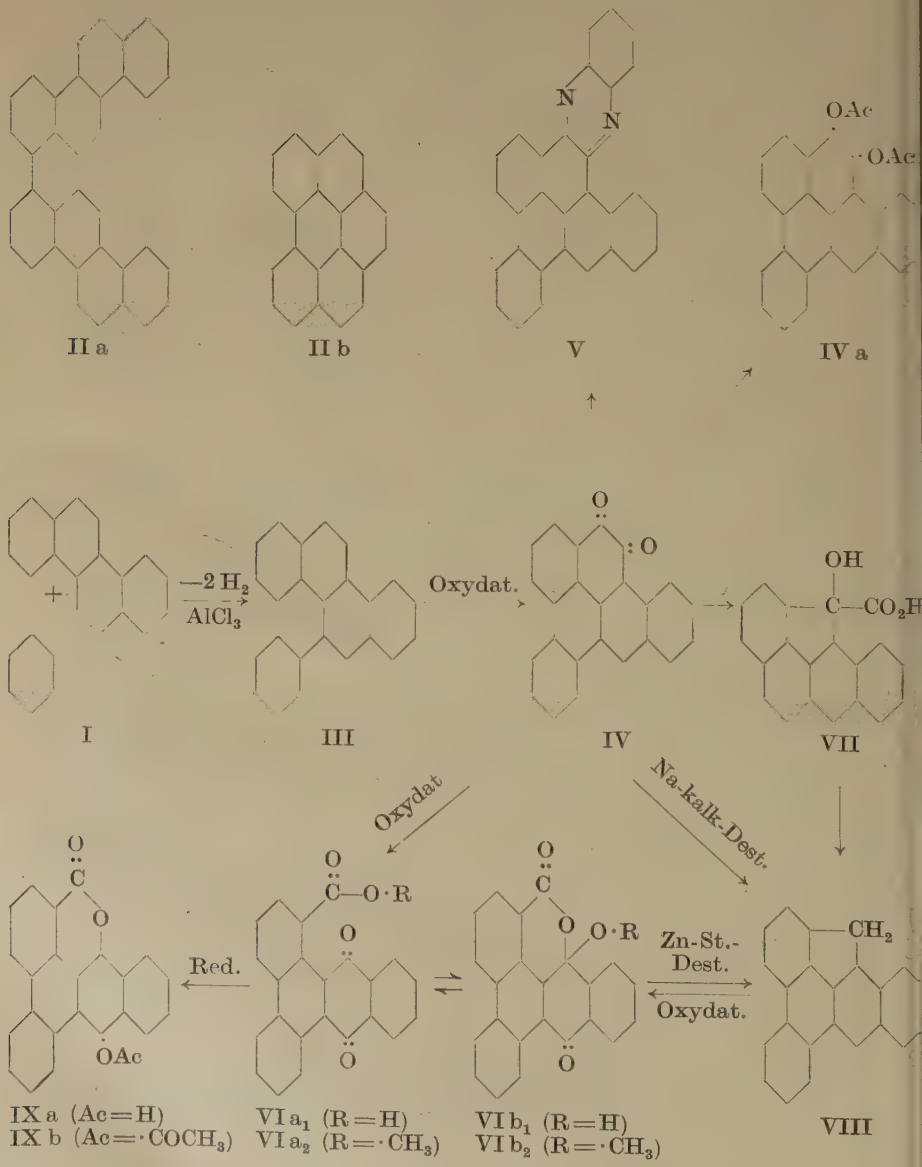
Daß die Reaktion zwischen Chrysen und Benzol in der von uns nunmehr festgestellten Art erfolgt, beweisen auch Versuche, die wir mit Toluol an Stelle von Benzol ausführten. Hierbei entstehen Methyldibenzpyrene. Über diese Versuchsreihe wird der eine von uns mit *R. Ott* und *L. Pack* berichten.

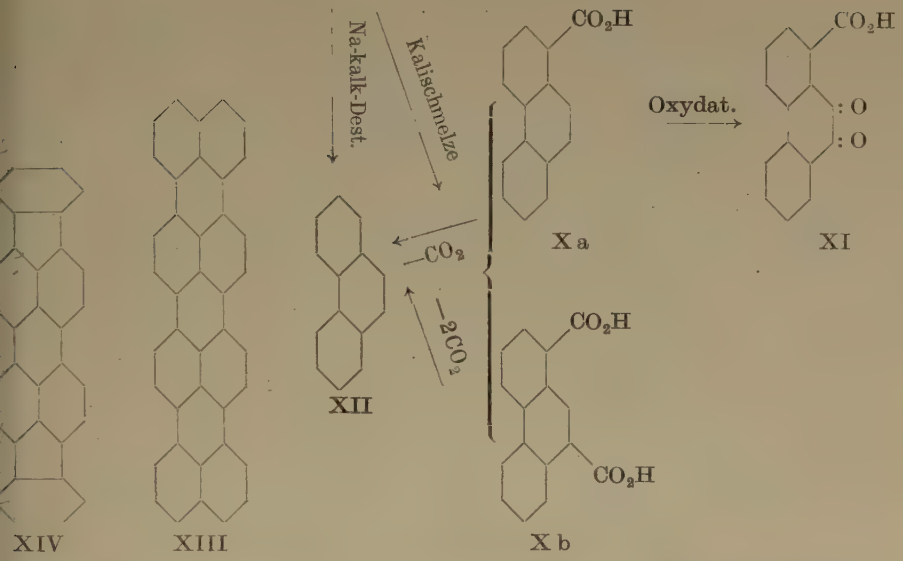
[11] J. Amer. chem. Soc. **55**, 2981 (1933); Chem. Zbl. **1933 II**, 2127.

[12] *R. Scholl* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 107 (1929); **63** 2128 (1930).

Wir haben auch die Absicht, die Versuche auf andere Ringsysteme, wie z. B. Picen, auszudehnen und ihre Kondensierbarkeit mit Benzolkohlenwasserstoffen zu prüfen. Vielleicht erschließen sich neue Aufbauwege dieser Art für bestimmte kondensierte Systeme. Daß Versuche

Formelübersicht.





dieser Richtung nicht aussichtslos sein dürften, lassen die Resultate der vorliegenden Arbeit hoffen. Einige in der Literatur schon beschriebene Synthesen scheinen auch diesem Reaktionstypus anzugehören.

Wir verweisen auf die Bildung des Iso-Rubicens[13], aus dem Maleinsäureanhydridadditionsprodukt des 9,10-Dichloranthrazens und Benzol mit Aluminiumchlorid, die eines Dinaphthoperylens (Dipyrenylen)[14] aus 3-Chlorpyren mit Aluminiumchlorid und Benzol, sowie die Bildung eines als Quaterrylen[15] bezeichneten Kohlenwasserstoffs bei der Umsetzung von Perylen mit Aluminiumchlorid in Benzol unter Zusatz von Brom. *E. Clar*[15] schließt auf Grund der Bildungsreaktion, daß dem aus dem Perylen entstehenden Kohlenwasserstoff die Formel XIII zukomme. *A. Zinke, L. Pack* und *R. Ott* (Mh. Chem. 82, im Druck) konnten jedoch zeigen, daß er identisch ist mit dem von *J. v. Braun* und *G. Manz*[16] dargestellten Periflanthen (XIV).

Experimenteller Teil.

1,2,4,5-Dibenzpyren

wurde nach *B. Schiedt*[2], jedoch unter Verwendung geringerer Mengen Benzol (auf 50 g Chrysen 600 ccm Benzol) dargestellt. Zur Reinigung kristallisierten wir mehrfach aus Toluol bis zum konstanten Schmp. von 241 bis 242°

[13] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2194 (1931).
[14] *H. Vollmann, H. Becker, M. Corell* und *H. Streeck*, Liebigs Ann. Chem. **531**, 47 (1937).
[15] Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 52 (1948).
[16] Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1603 (1937).

(unkorr.) um. Zur Analyse kam ein Präparat, das über das Chinon durch Zinkstaubdestillation erhalten und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol gereinigt wurde.

$C_{24}H_{14}$. Ber. C 95,33, H 4,67. MG. 302,35.
Gef. C 95,31, H 4,70. MG.[3] 300, 317, 309, 317.

Dibenzpyrenchinon (IV) und die Säure VI

gewannen wir nach *B. Schiedt* bzw. nach der in der Arbeit von *A. Zinke*[17], *F. Bossert* und *E. Ziegler* beschriebenen Art. Dort finden sich auch die Analysen des Chinons und der aus der Küpe gewonnenen Acylprodukte IVa. Die Säure wurde sowohl von *B. Schiedt* als auch von *A. Zinke* und *Mitarbeitern* aus Nitrobenzol umkristallisiert und ihr Schmp. mit 268 bzw. 267,8° angegeben. Wir reinigten diesmal die Säure durch Umkristallisieren aus Aceton, in dem sie allerdings schwer löslich ist (1 g Säure in 230 ccm Aceton); jedoch fällt sie aus diesen Lösungen beim teilweisen Eindunsten in gut ausgebildeten, gelben, monoklin-pseudohexagonalen Kristallen aus, die auch kristallographisch von *P. Paulitsch*[18] gemessen werden konnten. Unsere jetzigen Präparate zeigten keinen scharfen Schmp. Beim Erhitzen im Röhrchen verfärbt sich die Substanz bei 237° und zersetzt sich bei 244 bis 247°. In heißer wäßr. Natronlauge ist die Säure gelb löslich, beim Stehen scheidet sich ein Natriumsalz in gelben, schönen, lanzettenförmigen Nadeln ab. Die in der oben zitierten Arbeit[17] angegebenen Eigenschaften fanden wir auch in den jetzt dargestellten Präparaten unverändert wieder.

Durch Zinkstaubdestillation der Säure bildet sich, wie schon früher beschrieben[17], ein Kohlenwasserstoff, der, wie wir jetzt feststellten, bei der Oxydation mit Chromsäure oder mit Natriumbichromat in Eisessig wiederum die Säure VI ergibt: 1 g des Kohlenwasserstoffs VIII wird in 50 ccm Eisessig suspendiert, eine Lösung von 5 g Chromsäureanhydrid in 15 ccm 30%iger Essigsäure hinzugefügt und die Mischung 3 Stdn. geschüttelt. Dann saugt man ab, wäscht mit verd. Essigsäure und Wasser. Rohausbeute 0,9 g. Zur Reinigung fällt man zunächst aus heißer 1%iger Natronlauge um und kristallisiert aus Aceton. Die erhaltene Verbindung gleicht in allen Eigenschaften der oben beschriebenen Säure, der Mischschmp. ergibt keine Depression.

Analysen[19]:

$C_{23}H_{12}O_4$ (352,33). Ber. C 78,40, H 3,43. Gef. C 78,45*, 78,33**, H 3,44*, 3,45**.

Methylester der Säure VI.

a) *Ester VIa_2 dargestellt über das Silbersalz.* Zur Gewinnung des Silbersalzes löst man 0,3 g Säure in 400 ccm 2%iger heißer Natronlauge, neutralisiert mit verd. Salpetersäure und fällt mit Silbernitrat. Das Salz fällt in

[17] Mh. Chem. **80**, 204 (1949).

[18] *Tschermack*, Mineralog.-Petrograph. Mitteilungen (Wien). Im Druck.

[19] Die mit einem Sternchen versehenen Analysen stammen von einer durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs III bzw. des Chinons IV erhaltenen Säure bzw. von ihren Estern. — Die mit zwei Sternchen gekennzeichneten Analysenwerte wurden bei der Elementaranalyse einer Säure bzw. ihrer Ester gewonnen, die durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs VIII erhalten wurde. - Einige der angeführten Analysen dieser Arbeit wurden aus der unter Fußnote 17 zitierten Mitteilung entnommen.

bräunlich-gelben Plättchen aus. Man wäscht mit Wasser und trocknet im Vak. über Calciumchlorid.

0,3 g des Silbersalzes werden mit einer Mischung von 20 ccm Benzol mit 3 g Methyljodid 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich aus der orangefarbigen Lösung der Ester in orangegelben, glänzenden Plättchen ab. Zur Reinigung kristallisiert man aus etwa der 50fachen Menge Benzol um. Ausbeute 0,17 g.

Schmp. und Mischschmp. der auf diesem Wege dargestellten Methylester der Säure * und der Säure** 228° (unkorr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün, sie wird beim Erhitzen blau. Der Ester ist unlöslich in heißer NaOH, geht jedoch auf Zusatz von Küpensalz mit rötlichgelber Farbe in Lösung; gut löslich ist er in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Eisessig.

Der Darstellung und dem Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung nach entspricht dieser Ester der normalen Form VIa_2.

$C_{24}H_{14}O_4$. Ber. C 78,68, H 3,85, —OCH_3 8,47, MG 366,35.
Gef. C 78,74*, H 4,06*, —OCH_3 8,32*, MG 384[20],
78,84**, 4,02**, 8,30**, 358[20].

b) *Ester VIb_2 dargestellt mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff.* In eine siedende Lösung von 0,4 g der Säure VI in 100 ccm Methylalkohol leitet man getrockneten Chlorwasserstoff ein. Die Säure geht allmählich in Lösung. Nach etwa 1½stündl. Kochen fällt man mit 200 ccm warmen Wasser und kristallisiert den in hellgelben Flocken abgeschiedenen Ester aus etwa der 40fachen Menge Toluol um. Hellgelbe Kriställchen, die sich bei 230° (unkorr.) zersetzen. Der Mischschmp. des auf diesem Wege dargestellten Esters der Säure * mit jenem der Säure ** zeigt keine Depression, hingegen liegt der Mischschmp. mit den nach a) dargestellten Estern wesentlich tiefer (Sintern bei 200°, schmelzen bei 210° [unkorr.]).

Der durch Veresterung mit Methylalkohol-Salzsäure erhaltene Ester entspricht der spektroskopischen Untersuchung nach der Lactonform VIb_2. Seine Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure unterscheidet sich nicht von der des Esters VIa_2. In heißer wäßriger NaOH ist er auch auf Zusatz von Küpensalz unlöslich.

$C_{24}H_{14}O_4$ (366,35). Ber. C 78,68, H 3,85, —OCH_3 8,47.
Gef. C 78,77*, 78,93*, H 3,93*, 3,99*, —OCH_3 7,97, 8,06*,
78,33**, 3,97**, 7,70**.

Kohlenwasserstoff VIII durch Zinkstaubdestillation der Säure VI.

5 g der Rohsäure werden in Mischung mit 100 g Zinkstaub in der üblichen Art im Wasserstoffstrom der Destillation unterworfen. Das Destillat reinigt man durch Umkristallisieren aus Toluol. Hellgelbe, glänzende flache Nadeln mit dem Schmp. 221 bis 222° (unkorr.); Ausbeute 1,3 g. Der Kohlenwasserstoff löst sich schwer in Alkohol und Aceton, etwas besser in Eisessig und ist leicht löslich in siedendem Toluol. Konz. Schwefelsäure löst allmählich mit blaßvioletter Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung grau.

$C_{23}H_{14}$. Ber. C 95,14, H 4,86, MG. 293,4.
Gef. C 95,21, H 5,05, MG. 308, 284, 306[20], 309[3], 302, 311[21].

[20] Kryoskopisch in Nitrobenzol.

[21] Diese Bestimmungen verdanken wir Frau Dr. *M. Sobotka*, die sie nach ihrer tensiometrischen Mikromethode [Mikrochem. **32**, 49 (1944)] ausführte.

Bromierung der Säure VI.

Man löst 0,5 g der Säure in einer Mischung von 15 ccm Eisessig und 15 ccm Nitrobenzol, fügt 2 g Brom hinzu und kocht 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach etwa 1- bis $1^1/_2$stünd. Kochen beginnt sich das Bromierungsprodukt in grünlich-gelben Nadeln abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird die Bromverbindung durch Absaugen isoliert und zur Reinigung mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte schmutzig-grünlich-gelb, in der Hitze grün, ist in heißer NaOH und siedendem Nitrobenzol löslich, kaum löslich aber in siedendem Eisessig, Aceton und Toluol. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen verfärbt sie sich bei etwa 200° und zersetzt sich dann allmählich.

$C_{23}H_{10}O_4Br_2$ (510,14). Ber. C 54,15, H 1,97, Br 31,33.
Gef. C 55,69, H 2,32, Br 32,37.

Die Analysenwerte stimmen annähernd auf ein Dibrom-Substitutionsprodukt der Säure VI.

Nitrierung der Säure VI.

Zur Nitrierung der Säure kocht man 0,5 g mit einem Gemisch von 20 ccm konz. Salpetersäure (d = 1,4) und 20 ccm Eisessig 3 bis 4 Stdn. unter Rückfluß. Die Säure löst sich zunächst mit orangegelber Farbe, nach etwa 1stünd. Kochen scheidet sich ein gelbes, kristallines Produkt ab.

Nach Beendigung der Reaktion setzt man zur siedenden Lösung 10 bis 15 ccm Wasser tropfenweise zu und läßt erkalten. Ausbeute an dem Nitroderivat 0,2 g. Zur Reinigung wurde das Produkt mehrmals aus einem Gemisch Nitrobenzol-Xylol (5 : 1) umkristallisiert. Bräunliche Plättchen, die unscharf u. Zers. bei 275 bis 280° schmelzen, indem schon bei 260° Verfärbung eintritt. Die Verbindung ist in kalter konz. Schwefelsäure nicht löslich, in der Hitze zunächst mit blauer, dann blauvioletter Farbe. Gut löslich ist sie in heißem Nitrobenzol, kaum in Eisessig und Chlorbenzol. Wäßr. NaOH löst mit gelber Farbe, auf Zusatz von Küpensalz wird die Lösung orangefarben. Den Analysenwerten nach liegt ein Mononitroderivat vor.

$C_{23}H_{11}O_6N$ (397,32). Ber. C 69,52, H 2,79, N 3,53.
Gef. C 69,07, H 2,70, N 3,78.

Gemischtes Anhydrid der Säure VI-Essigsäure?

Diese Verbindung läßt sich sowohl durch Kochen der Säure VI mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wie auch durch Behandlung der Säure VI mit Essigsäureanhydrid in Pyridin[17] darstellen. Beim Umkristallisieren aus Toluol steigt die Zersetzungstemp. des Rohproduktes von 200 bis 205° bis auf 231 bis 233° an. Aus den Analysenwerten der umkristallisierten Verbindung geht hervor, daß der Essigsäurerest wieder abgespalten wurde. Ein durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Pyridin dargestelltes Rohprodukt wurde daher der Analyse unterworfen. Diese Substanz ist in kalter konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe löslich, beim Erhitzen schlägt die Farbe nach blau um.

$C_{25}H_{14}O_5$ (394,36). Ber. C 76,14, H 3,58, $-COCH_3$ 10,91.
Gef. C 76,22, 76,47, H 3,43, 3,94, $-COCH_3$ 10,46.

Reduktionsprodukt der Säure (IXa).

Die Reduktion der Säure VI läßt sich entweder nach den früheren Angaben[17] oder auch nach dem Verfahren von *Clemmensen* durchführen. Der

Schmp. bzw. Zersp. wurde im Gegensatz zu den früheren Angaben etwas tiefer gefunden. Er liegt bei 232° (unkorr.). Die jetzt durchgeführte Analyse stimmt befriedigend mit der Formel IXa überein.

$C_{23}H_{12}O_3$ (336,32). Ber. C 82,13, H 3,60.
Gef. C 82,42, H 3,99.

Das *Acetylderivat der reduzierten Säure (IXb)* wurde nach den früheren Angaben[17] dargestellt. Es kann aber auch durch Kochen des normalen Esters VIa$_2$ mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub gewonnen werden. Blaßgelbe Nadeln, die auch in kochender verd. NaOH unlöslich sind. Der Schmp. wird nur als Tauchschmp. einigermaßen scharf gefunden. Er liegt bei 293 bis 294°.

$C_{25}H_{14}O_4$ (378,36). Ber. C 79,36, H 3,73.
Gef. C 79,97, H 4,04.

Natronkalkdestillation des Chinons IV.

Eine Mischung von 0,8 g Chinon IV mit 12 g Natronkalk wurde unter Vorlage einer kurzen Schicht von gekörntem Natronkalk im Wasserstoffstrom destilliert. Das gelb bis dunkelorangefarbige Sublimat kristallisiert aus Benzol (15 ccm) in flachen, rötlichgelben Nadeln mit den Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs VIII. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde ein Schmp. von 218,5° (unkorr.) erreicht; der Mischschmp. mit einem bei 221° schmelzenden Kohlenwasserstoff VIII ergab keine Depression.

Zur sicheren Identifizierung wurde außerdem der durch Natronkalkdestillation des Chinons gewonnene Kohlenwasserstoff mit Chromsäure in Eisessig oxydiert. Die erhaltene Säure erwies sich identisch mit der oben beschriebenen Abbausäure VI.

Alkalischmelze der Abbausäure VI.

2,5 g der Säure VI wurden nach der von *Schiedt*[2] angegebenen Vorschrift einer Schmelze mit Natriumhydroxyd unterworfen. Bei der Aufarbeitung nach *Schiedt* erhielten wir die schon von ihm beschriebenen Phenanthrencarbonsäuren.

Die toluollösliche Phenanthren-1-carbonsäure schmilzt bei 232°, die in diesem Lösungsmittel unlösliche Dicarbonsäure, die wir zur Reinigung aus Nitrobenzol umkristallisierten und dann im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 280 bis 300° sublimierten, erhielten wir in fast weißen Nadeln mit dem Schmp. 314 bis 317°, indem schon zwischen 245 und 265° Sintern zu beobachten ist. (Schmp. nach *Schiedt* 318°.)

Die Säure ist kaum löslich in siedendem Toluol und Xylol, löslich in Alkohol schon bei Zimmertemp. und in der Siedehitze in Nitrobenzol, Chlorbenzol und weniger gut in Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte nicht, beim Erwärmen mit schwach gelber Farbe.

Analyse der Dicarbonsäure:

$C_{16}H_{10}O_4$ (266,24). Ber. C 72,18, H 3,76.
Gef. C 72,34, 72,31, H 4,18, 3,94.

Äquivalentbestimmung auf mikroanalytischem Wege:

$C_{16}H_{10}O_4$. Ber. Äquival. Gew. 133,12. Gef. Äquival. Gew. 129,3, 133,9.

Phenanthren-9,10-chinon-1-carbonsäure XI.

In eine Lösung von 0,5 g Phenanthren-1-carbonsäure in 20 ccm Eisessig trägt man anteilweise eine Lösung von 1,2 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig ein. Durch vorsichtiges Erwärmen bringt man die Reaktion in Gang, die dann ohne weitere Wärmezufuhr lebhaft abläuft. Die Chinoncarbonsäure scheidet sich in gelbgefärbten Plättchen aus. Man reinigt durch Umkristallisieren aus etwa der 20fachen Menge siedendem Eisessig. Intensiv gelb gefärbte Plättchen mit dem Tauchschmp. 297° (unkorr., Zersetzung). Die Verbindung ist gut löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, kaum löslich in siedendem Toluol. Wäßr. NaOH löst mit intensiv gelber Farbe, auf Zusatz von Küpensalz wird die Lösung zunächst orangerot, dann grünlichgelb; Schütteln mit Luft verursacht den Farbenumschlag in umgekehrter Reihenfolge.

$C_{15}H_8O_4$ (252,20). Ber. C 71,43, H 3,17.
Gef. C 70,97, H 3,18.

Azin V.

Zur Darstellung des Azins erhitzt man entweder eine innige Mischung von 0,1 g Chinon IV mit 0,2 g Phenylendiamin für sich 2 Stdn. auf 200° oder kocht das in einer Mischung von 3 ccm Nitrobenzol und 1 ccm Eisessig gelöste Gemenge 5 bis 6 Stdn. unter Rückfluß. Das Reaktionsprodukt wird aus Nitrobenzol umkristallisiert bzw. beim 2. Ansatz zuerst durch Zusatz von Eisessig abgeschieden und dann durch Umkristallisieren gereinigt. Dunkle, feine, gebogene Nädelchen; Schmp. 284°. Die Substanz ist leicht löslich in Nitrobenzol, Toluol, Xylol, Pyridin, wenig in Chloroform und Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst gelbgrün. Eine heiße alkohol. Lösung wird auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge und Kochen blaugrün. Die in wäßr. NaOH suspendierte Substanz färbt sich in der Kochhitze auf Zusatz von Küpensalz zunächst graugrün, dann rötlich. Beim Schütteln mit Luft tritt der Farbenumschlag in umgekehrter Reihenfolge ein, die Flocken färben sich nach einigem Stehen violett.

$C_{30}H_{16}N_2$ (404,44). Ber. N 6,92. Gef. N 6,84.

Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen.

III. Mitteilung: Über ein Methyl-1,2,4,5-Dibenzpyren.

Von

A. Zinke, R. Ott und **L. Pack.**

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger** und **M. Sobotka.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 26. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Febr. 1951.)

In den beiden ersten Mitteilungen[1, 2] dieser Reihe erbrachten wir den Nachweis, daß die Umsetzung von Chrysen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Benzol entgegen der früheren Auffassung[3, 4] zu einem Dibenzpyren (I) führt. Auch das Ergebnis der von *E. Schauenstein*[5] und *W. Berndt* durchgeführten spektrographischen Untersuchung steht mit diesem Befund im Einklang.

Daß tatsächlich eine Umsetzung zwischen Chrysen und Benzol stattfindet, zeigen nun auch die Resultate von Versuchen, bei welchen wir an Stelle von Benzol Toluol p. a. verwendeten. Aus dem Reaktionsprodukt konnte ein Kohlenwasserstoff isoliert werden, der, wie sein Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit I dartun, *nicht* identisch ist mit dem aus Chrysen unter Verwendung von Benzol erhaltenen Dibenzpyren I. Die Analysenwerte stimmen mit den für das erwartete Methyldibenzpyren berechneten gut überein.

Daß die Kondensation in der Art erfolgt, wie sie von uns für die Reaktion zwischen Chrysen und Benzol angenommen und bewiesen wurde, zeigen die Absorptionskurve[5] des neuen Kohlenwasserstoffs

---

[1] *A. Zinke* und *W. Zimmer*, Mh. Chem. **81**, 783 (1950); siehe auch *A. Zinke*, Mh. Chem. **82** (1951), im Druck.

[2] *A. Zinke, W. Zimmer* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 348 (1951).

[3] *B. Schiedt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1248 (1938).

[4] *A. Zinke, F. Bossert* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **80**, 204 (1949).

[5] Mh. Chem. **82** (1951), im Druck.

und die Ähnlichkeit seiner Oxydationsprodukte (Chinon und Abbausäure) mit den aus Dibenzpyren I erhaltenen.

Bei der Kondensation von Chrysen mit Toluol könnten vier verschiedene Monomethyl-Dibenzpyrene (II, a bis d) entstehen. Mit Hilfe der von *F. Emich*[6] ausgearbeiteten mikropräparativen Arbeitsmethoden ist es uns gelungen nachzuweisen, daß der aus dem Umsetzungsprodukt des Chrysens mit Toluol isolierte Kohlenwasserstoff wahrscheinlich der Formel IIc entspricht. Neben diesem dürfte vielleicht im Rohprodukt noch eines der anderen Isomeren (IIa, b, d) vorhanden sein. Dies vermuten wir aus der Feststellung, daß aus der beim Umkristallisieren des Kohlenwasserstoffs IIc anfallenden Acetonmutterlauge eine gut kristallisierende Substanz abscheidbar ist, deren Schmelzpunkt auch nach oftmaligem Umkristallisieren und Sublimieren höchst unscharf bleibt; ihre Analysenwerte stimmen aber gut mit den für einen Kohlenwasserstoff II berechneten überein.

Bei der Oxydation des neuen Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure in Eisessig entstehen ein Chinon und eine Säure. Diese beiden Verbindungen sind nicht identisch mit den auf gleichem Wege aus dem Dibenzpyren I gewonnenen Abbauprodukten[3, 4, 1, 2], verhalten sich aber ähnlich wie diese. Die Ähnlichkeit erstreckt sich auf Löslichkeit in organischen Mitteln, die Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure und die beim Verküpen auftretenden Farbübergänge. Unterschiede zeigen sich aber in den Schmelzpunkten; mit Hilfe der Mischschmelzpunkte konnte auch die Nichtidentität festgestellt werden. Die Analysen der neuen Verbindungen ergaben Werte, die mit den auf Grund der Ergebnisse der früheren Arbeiten[1, 2] erwarteten Formeln III und IV gut übereinstimmen.

Die aus dem Dibenzpyren I erhaltene Abbausäure gibt bei der Natronkalkdestillation Phenanthren[3, 4, 1, 2]. Es war deshalb vorauszusehen, daß auf gleiche Art aus der Abbausäure eines Methyldibenzpyrens (IIa bis d) ein Methylphenanthren entstehen wird. Da die vier möglichen Methylphenanthrene bekannt sind, eröffnete sich damit ein Weg, den Sitz der Methylgruppe im ursprünglichen Kohlenwasserstoff II zu ermitteln. Für diese Versuche standen uns nur wenige Milligramme der neuen Abbausäure zur Verfügung; wir führten sie deshalb nach den eleganten mikropräparativen Methoden *Emichs*[6] aus. Das erhaltene Destillat wurde mehrmals in der zugeschmolzenen Kapillare aus Alkohol umkristallisiert. Die so gewonnenen weißen Nadeln ergaben bei der Bestimmung im *Kofler*schen[7] Mikroschmelzpunktsapparat einen Schmp.

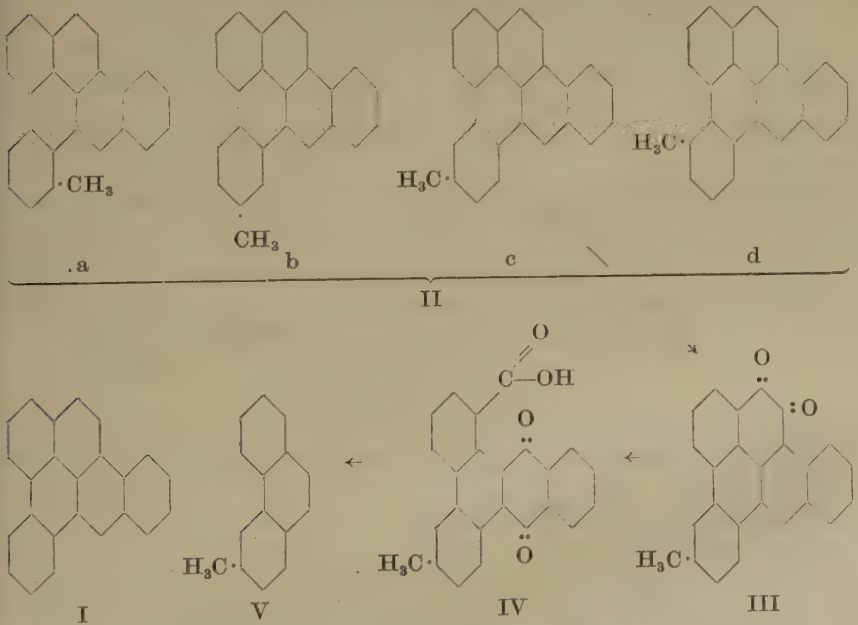
[6] *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, S. 29, 108ff. München: Verlag J. F. Bergmann. 1931.

[7] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Mikromethoden, S. 5. Innsbruck: Univ.-Verlag Wagner. 1948.

von 61 bis 62°, der einem 3-Methylphenanthren (V) entspricht. Letzteres schmilzt nach *R. Pschorr*[8] bei 65°, nach *R. D. Haworth*[9] aber bei 62 bis 63°. Die übrigen in Frage kommenden Methylphenanthrene weisen wesentlich andere Schmelzpunkte auf, so das 1-Methylderivat[8] 123°, die 2-Methylverbindung[9] 55 bis 56° und das 4-Methylphenanthren[9] 49 bis 50°. Demnach wird die von uns bei der Natronkalkdestillation der Abbausäure des Methyldibenzpyrens erhaltene Verbindung wohl das 3-Methylphenanthren (V) sein. Der aus Chrysen und Toluol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid sich bildende Kohlenwasserstoff entspricht dann Formel IIc. Bei seiner Entstehung reagiert das Toluol demnach zuerst in p-Stellung mit dem C_1-Atom des Chrysens, worauf Ringschluß erfolgt.

Die oben erwähnte, aus der Acetonmutterlauge gewinnbare und aus einem Kohlenwasserstoffgemisch bestehende Substanz liefert bei der Oxydation mit Chromsäure ebenfalls ein Chinon und eine Abbausäure. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton wurden bei letzterer Kristalle mit den Eigenschaften der Säure IV erhalten. Das als zweites Produkt anfallende Chinon ließ sich jedoch nicht auf den Schmelzpunkt des oben beschriebenen (III) bringen. Die Werte seiner Analysen stimmen nicht auf die Formel eines Methyldibenzpyrenchinons, besonders die Wasserstoffwerte wurden

Formelübersicht.



[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3106 (1906).
[9] J. chem. Soc. London **1932**, 1125; Chem. Zbl. **1932 II**, 536.

viel zu hoch gefunden. Die unscharf schmelzende Ausgangssubstanz muß demnach ein Kohlenwasserstoffgemisch sein, das wohl zum größten Teil aus dem Methyldibenzpyren IIc und wenig eines der Isomeren IIa, IIb, IId oder auch Chrysen bestehen dürfte. Diese beigemengte Verbindung scheint nun schwerer oxydierbar zu sein als das Methyldibenzpyren II und dürfte deshalb als nicht leicht entfernbare Verunreinigung dem Chinon anhaften und so dessen Analysenwerte beeinflussen.

Experimenteller Teil.

Methyldibenzpyren IIc.

25 g feingepulvertes Chrysen werden in 300 ccm Toluol p. a. verteilt und unter Rühren und Erhitzen auf 70° (Badtemp.) anteilweise im Laufe von 4 Stdn. 50 g feingepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zugefügt. Nach beendeter Reaktion versetzt man das dunkelweinrote Reaktionsgemisch mit verd. Salzsäure und Eis, bläst das überschüssige Toluol mit Wasserdampf ab und behandelt den dunkelroten, zunächst klebrigen Rückstand zur Entfernung harziger Anteile zuerst mit Alkohol und dann mit Aceton und sublimiert das ockergelbe Rohprodukt (9 g) im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2-Strom. Bis etwa 220° geht Chrysen über, dann folgt bis etwa 260° ein gelbes Destillat, das durch mehrfaches, abwechselndes Umkristallisieren aus Toluol-Alkohol und Aceton und eventuell nochmaliges fraktioniertes Sublimieren in schwach gelbstichig weißen Nadeln erhalten wird.

Die neue Verbindung schmilzt bei 224 bis 225° (unkorr.), löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst mit roter Farbe, die nach kurzer Zeit nach grün umschlägt. In siedendem Benzol und Toluol ist sie leicht löslich, wenig löslich in der Kochhitze in Aceton, fast unlöslich in Alkohol. Der Mischschmp. mit Dibenzpyren I (Schmp. 241°) lag bei 195 bis 202°.

Aus den beim Umkristallisieren anfallenden Acetonmutterlaugen wurde durch Einengen ein Produkt gewonnen, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol-Alkohol und fraktioniertem Sublimieren in fast weißen, mikroskopisch kleinen Nädelchen anfiel, die in konz. Schwefelsäure mit der gleichen Farbe löslich sind wie der oben beschriebene Kohlenwasserstoff. Daß die Substanz nicht einheitlich ist, zeigt das langgezogene Schmelzintervall (168 bis 180°).

$C_{25}H_{16}$ (316,38). Ber. C 94,91, H 5,09. Gef. C 94,99, H 5,17.
Acetonmutterlaugenprodukt: Gef. C 94,91, H 5,23.

Oxydation des Methyldibenzpyrens IIc.

0,3 g des feingepulverten Kohlenwasserstoffs suspendiert man in 18 ccm Eisessig, fügt 2 g pulverisiertes Natriumbichromat hinzu und erhitzt 20 bis 30 Min. unter Rückfluß zum schwachen Sieden. Schon in wenigen Min. scheiden sich rote Kristalle ab. Zur vollständigen Abscheidung versetzt man nach beendeter Reaktion mit dem 2fachen Volumen heißem Wasser und saugt ab. Zur Isolierung der Säure wird der Rückstand mehrmals mit 1%iger wäßr. NaOH in der Siedehitze ausgezogen.

Chinon III. Der Rückstand (0,12 bis 0,16 g) wird mehrfach aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Orangebraune Nadeln, Schmp. 297°. Mischschmp. mit dem Dibenzpyrenchinon[3, 4, 1, 2]: 248 bis 250° Dunkelfärbung und sintern, 261° schmelzen.

Das Chinon löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe und küpt in alkalischer Suspension orangefarben. In kaltem Alkohol und Eisessig ist es unlöslich, in der Siedehitze wenig löslich; in kaltem und heißem Benzol wenig löslich; leicht löst es sich in siedendem Nitrobenzol und Pyridin.

$C_{25}H_{14}O_2$ (346,36). Ber. C 86,69, H 4,07. Gef. C 86,38, H 4,19.

Säure IV. Die vereinigten alkalischen Auszüge werden mit verd. Salzsäure in der Siedehitze angesäuert und dadurch die Abbausäure in gelblichen Flocken abgeschieden. Zur Reinigung wurde die Rohsäure (etwa 0,16 g) in viel siedendem Aceton (etwa 350 ccm) gelöst und die Lösung durch Abdestillieren auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt; beim Erkalten scheidet sie sich in bräunlichgelben Kristallen ab. Der Vorgang wurde mehrmals wiederholt.

In den meisten organischen Mitteln ist die Säure wenig löslich, gut löslich aber in Nitrobenzol. Heiße, wäßr. NaOH löst mit zitronengelber Farbe, beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in gelben Kriställchen ab. Auf Zusatz von Küpensalz entsteht eine orangerote küpenartige Lösung, die beim Schütteln mit Luft wieder gelb wird. Konz. Schwefelsäure löst die Säure mit grünblauer Farbe.

Die reine Säure weist keinen eigentlichen Schmp. auf. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bräunt sich die Substanz ab 245° und zersetzt sich dann unter Dunkelwerden bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Mischung dieser Säure (IV) mit der aus dem Dibenzpyren (I) erhaltenen Abbausäure[3, 4, 1, 2] sintert beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei 225° unter Braunfärbung und schmilzt bei 230 bis 232°.

Die gleiche Säure erhält man auch bei der Oxydation des oben erwähnten, aus der Acetonmutterlauge erhältlichen Kohlenwasserstoffgemisches.

$C_{24}H_{14}O_4$ (366,35). Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 78,61, H 3,92.
Säure aus dem Mutterlaugenkohlenwasserstoff: Gef. C 78,98, H 4,09.

Natronkalkdestillation der Abbausäure IV.

Etwa 2 mg der Abbausäure wurden mit zirka der 10fachen Menge Natronkalk verrieben und das Gemenge, gleich der von *F. Emich*[10] angegebenen Methode der Mikrozinkstaubdestillation, in einem schwer schmelzbaren Glasröhrchen über eine vorgelegte, $^1/_2$ cm lange Natronkalkschicht destilliert. Das schwach gelbliche, kristallin erstarrte Destillat wurde nach der von *Emich*[6] beschriebenen Methode in der zugeschmolzenen Kapillare 4mal aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmp. wurde im *Kofler*schen[7] Mikroschmelzpunktsapparat mit 61 bis 62° gefunden.

[10] *F. Emich*, l. c. S. 121.

Über eine anschauliche Ableitung der Entropie aus dem Wahrscheinlichkeitslogarithmus.

Von

A. Dobrowsky.

Technische Hochschule Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Es soll der Entropiebegriff aus der Betrachtung eines molekularen Vorganges abgeleitet und seine Entstehung aus dem Wahrscheinlichkeitslogarithmus in anschaulicher Weise gezeigt werden.

Zu diesem Zwecke wird

1. der Diffusionsvorgang nicht durch Differentialgleichungen berechnet, sondern es wird die Wanderung einer bestimmten Molekülzahl statistisch abzählbar verfolgt[1];

2. die Wahrscheinlichkeit der durch die Diffusion bewirkten Molekülverteilung berechnet;

3. die Arbeit berechnet, die gegen den osmotischen Druck geleistet werden muß, um den von selbst abgelaufenen Diffusionsvorgang reversibel in den Anfangszustand zurückzuführen, wobei für die Arbeit $A = -T \cdot k \cdot \ln W$ gefunden wird.

1. Wir betrachten einen beiderseits unendlich langen, formbeständigen (gallertigen) Diffusionsraum von kleinem Querschnitt. Anfangs erfülle die diffundierende Masse einen schmalen Bereich. Die mittlere Verschiebung eines diffundierenden Teilchens in der + oder — x-Richtung soll während der Zeiteinheit t eine x-Einheit betragen.

Wir wollen durch bloße Anwendung der Kombinatorik die möglichen Wege eines diffundierenden Teilchens untersuchen.

[1] Die Grundzüge sind beschrieben in *A. Dobrowsky*, Über die Lösung von Diffusionsproblemen durch die Binomialkoeffizienten des *Pascal*schen Dreiecks, Kolloid-Z. **110**, 34 (1945).

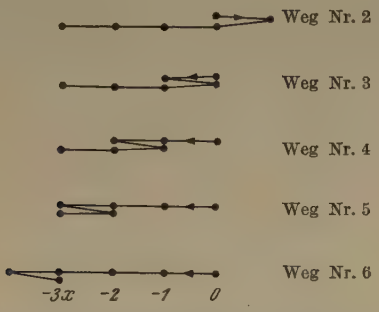


Abb. 1. Mögliche Bewegungen eines Teilchens bei Vorgabe *einer* Verschiebung in der + Richtung und *vier* Verschiebungen in der — Richtung.
Ergebnis: Es gibt 5 Wege (Nr. 2—6 in Fig. 1), die von $x = 0$ nach $x = -3$ führen. In diesem Sinne soll die nachstehende Fig. 1 gelesen werden.

Weg Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	—	+	—	—	—	—	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
	—	—	+	—	—	—	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
	—	—	—	+	—	—	—	+	—	—	+	—	—	+	+	—
	—	—	—	—	+	—	—	—	+	—	—	+	—	+	—	+
	—	—	—	—	—	+	—	—	—	+	—	—	+	—	+	+
Die Wege führen nach		$x = -5$		$x = -3$						$x = -1$						

Weg Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	+	+	+	+	—	+
	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	+	+	+	—	+	+
	+	—	—	+	+	—	+	+	—	+	+	+	—	+	+	+
	—	+	—	+	—	+	+	—	+	+	+	—	+	+	+	+
	—	—	+	—	+	+	—	+	+	+	—	+	+	+	+	+
Die Wege führen nach					$x = +1$							$x = +3$			$x = +5$	

Fig. 1. Schematische Darstellung der Wege eines diffundierenden Teilchens, das 5 Verschiebungen erfährt.

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen nach fünf Zeiteinheiten, bzw. Verschiebungen anzutreffen in

$x = -5$	ist	$^1/_{32}$,	denn von	32	Wegen	führt hin	1 Weg,	Nr. 1,
$x = -3$	„	$^5/_{32}$,	„	32	„	führen „	5 Wege,	„ 2 bis 6,
$x = -1$	„	$^{10}/_{32}$,	„	32	„	„ „	10 „ „	„ 7 „ 16,
$x = -1$	„	$^{10}/_{32}$,	„	32	„	„ „	10 „ „	„ 17 „ 26,
$x = +3$	„	$^5/_{32}$,	„	32	„	„ „	5 „ „	„ 27 „ 31,
$x = +5$	„	$^1/_{32}$,	„	32	„	führt „	1 Weg,	„ 32.

Die Zahlen 1, 5, 10, 10, 5, 1 sind aber die Zahlen der fünften Reihe des *Pascal*schen Dreiecks (Fig. 2), das bekanntlich so gebildet wird,

daß jede Zahl die Summe der beiden schief darüber stehenden ist. Diese Zahlen sind die Binomialkoeffizienten, in unserem Fall $\binom{5}{0} = 1$, $\binom{5}{1} = 5$, $\binom{5}{2} = 10$, $\binom{5}{3} = 10$, $\binom{5}{4} = 5$, $\binom{5}{5} = 1$.

```
                1
              1   1
            1   2   1
          1   3   3   1
        1   4   6   4   1
      1   5  10  10   5   1
```

Fig. 3. Das *Pascal*sche Dreieck.

Die Summe der Binomialkoeffizienten der t-ten Reihe ist gleich 2^t. Demgemäß erhält man die Konzentration c, wenn man die Binomialkoeffizienten durch 2^t dividiert in unserem Beispiel:

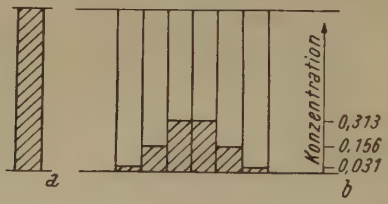


Abb. 2. Die diffundierende Substanz hat sich vom Anfangszustand $t = 0$ (Abb. 2a) bis $t = 5$ in den 6 x-Abschnitten so verteilt, daß die Konzentrationen (Abb. 2b) sind

$$c_0 = \binom{5}{0}\frac{1}{2^5} = 0{,}031, \quad c_1 = \binom{5}{1}\frac{1}{2^5} = 0{,}156 \text{ usw.}$$

Allgemein sind in den einzelnen x-Abschnitten zur Zeit t

$$n_0 = \binom{t}{0}, \quad n_1 = \binom{t}{1}, \quad n_i = \binom{t}{i}. \tag{1}$$

Teilchen vorhanden, wenn bei $t = 0$ insgesamt 2^t ihre Wanderung begonnen haben. Wandern insgesamt n Teilchen, so ist ihre Zahl in den einzelnen Abschnitten

$$n_0 = \binom{t}{0}\frac{n}{2^t}, \quad n_1 = \binom{t}{1}\frac{n}{2^t}, \quad n_i = \binom{t}{i}\frac{n}{2^t}. \tag{2}$$

2. Diffundieren $n = 2^t$ Teilchen, in unserem Beispiel 32, so stellt sich nach $t = 5$ eine Verteilung nach Abb. 3 ein, deren Wahrscheinlichkeit[2] $W = \frac{32!}{1!\,5!\,10!\,10!\,5!\,1!}$ ist.

[2] Die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses wird in der gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsrechnung als der Quotient

$$0 < \frac{\text{Anzahl der günstigen Fälle}}{\text{Anzahl der möglichen Fälle}} < 1$$

definiert. Anders in der Quantenstatistik, wo man die Wahrscheinlichkeit der Anzahl der günstigen Fälle gleichsetzt. Demgemäß ist die Wahrscheinlichkeit aus einem Bridgespiel ein Herz zu ziehen gewöhnlich $^1/_4$, statistisch 13.

Die Wahrscheinlichkeit eines Verteilungszustandes ist gleich der Anzahl der Komplexionen, die zu dieser Verteilung führen, also

$$W = \frac{n!}{n_0! n_1! \ldots n_i!} \tag{3}$$

mit der Nebenbedingung

$$\sum_{i=0}^{i} n_i = n \tag{4}$$

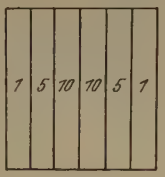


Abb. 3.

Zur Berechnung von W setzen wir nach (2)

$$W = \frac{n!}{\left[\binom{t}{0}\frac{n}{2^t}\right]! \left[\binom{t}{1}\frac{n}{2^t}\right]! \ldots \left[\binom{t}{t}\frac{n}{2^t}\right]!} \tag{5}$$

Für den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit erhalten wir nach einigen Umformungen[3]

$$\ln W = n\left[\ln 2^t - \frac{1}{2^t}\sum_{i=0}^{t}\binom{t}{i}\ln\binom{t}{i}\right]. \tag{6}$$

W oder $\ln W$ geben den durch molekulare, verteilende Zerstreuung eingetretenen Unordnungsgrad an, aber nur $\ln W$ ist nach (6) wegen der Proportionalität zu n eine extensive Größe, für die doppelte Teilchenzahl wird $\ln W$ doppelt so groß. Wegen dieser Massenproportionalität wurde seinerzeit $\ln W$ und nicht W mit einem konstanten Faktor als Entropie in die Thermodynamik eingeführt.

$\ln W$ ist ein Maß der Massezerstreuung und demgemäß ist er auch ein Maß der Arbeit, die notwendig ist, um den Diffusionsvorgang wieder rückgängig zu machen. $\ln W$ nimmt mit der Zeit von selbst ständig zu[4].

$\ln W$ ist temperaturabhängig, denn die Geschwindigkeit der diffundierenden Teilchen nimmt mit der Temperatur zu und so wird dann während der gleichen Zeit ein größerer Unordnungsgrad erreicht.

3. Nun möge die Arbeit berechnet werden, die notwendig ist, um den Diffusionsvorgang rückgängig zu machen und den Zustand vor Beginn der Diffusion wieder herzustellen.

Zur Unterbrechnung der Diffusion wird das gallertige Diffusionsfeld zerschnitten (Abb. 3 u. 4). Jeder Teilraum soll in einen Kasten gelegt werden und mit einem semipermeablem Stempel[5] so lange komprimiert werden, bis im eingeengten Raum dieselbe Konzentration herrscht, wie zu Beginn der Diffusion im Abschnitt um $x = 0$ (Abb. 5 u. 2a).

Die gegen den osmotischen Druck zu leistende Arbeit ist im Teilraum i

$$a_i = n_i \cdot RT \cdot \ln \frac{p_e}{p_\blacksquare}. \tag{7}$$

[3] Siehe Anhang A.

[4] Siehe Anhang B.

[5] Über die Schwierigkeit, eine gallertige Masse semipermeabel zu komprimieren, setzen wir uns im Gedankenexperiment hinweg.

Zu Anfang der Kompression ist der osmotische Druck

$$p_a = p_0 \cdot \frac{n_i}{n} = p_0 \binom{t}{i} \frac{1}{2^t}. \tag{8}$$

Es wird so lange komprimiert, bis der osmotische Druck am Ende auf p_e gestiegen ist.

Für den i-ten Teilraum beträgt die Arbeit

$$a_i = RT \cdot n_i \frac{1}{2^t} \left[\ln \binom{t}{i} - \ln 2^t \right] \tag{9}$$

und für das gesamte Diffusionsfeld

$$\sum a_i = RT \cdot n \left[\ln 2^t - \sum_{i=0}^{t} \binom{t}{i} \ln \binom{t}{i} \right] \tag{10}$$

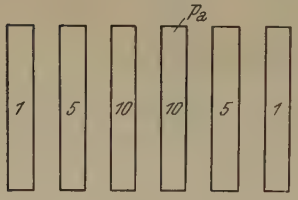


Abb. 4.

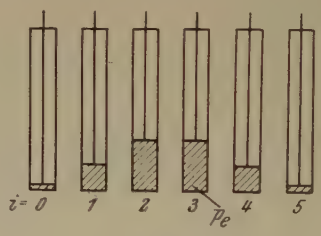


Abb. 5.

Auf 1 Mol bezogen ist die Arbeit nach (6)

$$\begin{aligned} A &= -TRN_L \cdot \left[\ln 2^t - \sum_{i=0}^{t} \binom{t}{i} \ln \binom{t}{i} \right] \\ &= -TR \ln W = -TS \end{aligned} \tag{11}$$

Anhang A. Nach der für große n geltenden Näherungsformel

$$n! = \left(\frac{n}{e} \right)^n \tag{I}$$

ersetzen wir die Fakultäten durch Potenzen und erhalten, da

$$\sum_{i=0}^{t} \binom{t}{i} = 2^t \tag{II}$$

ist

$$W = \frac{\left(\frac{n}{e} \right)^n}{\prod_{i=0}^{i=t} \left[\binom{t}{i} \frac{n}{2^t} \right]^{\left[\binom{t}{i} \frac{n}{2^t} \right]}} = \frac{n^n}{\prod_{i=0}^{i=t} \binom{t}{i}^{\left[\binom{t}{i} \frac{n}{2^t} \right]} \prod_{i=0}^{i=t} \left[\frac{n}{2^t} \right]^{\left[\binom{t}{i} \frac{n}{2^t} \right]}} \tag{III}$$

$$e^{\frac{n}{2^t} \sum_{0}^{i} \binom{t}{i}}$$

Nun ist wegen (II)

$$\prod_{i=0}^{t}\left[\frac{n}{2^t}\right]^{\left[\binom{t}{i}\frac{n}{2^t}\right]} = \left[\frac{n}{2^t}\right]^{\left[\frac{n}{2^t}\sum_{i=0}^{t}\binom{t}{i}\right]} = \left(\frac{n}{2^t}\right)^n \tag{IV}$$

und daher

$$\ln W = n\ln n - \frac{n}{2^t}\sum_{i=0}^{t}\binom{t}{i}\ln\binom{t}{i} - n\ln\frac{n}{2^t}$$

$$= n\left[\ln 2^t - \frac{1}{2^t}\sum_{i=0}^{t}\binom{t}{i}\ln\binom{t}{i}\right]. - \tag{V}$$

Anhang B. Für große t kann man die Summe in (V) integrieren. Die Verbindungslinie der Binomialkoeffizienten der t-ten Zeile des *Pascal*schen Dreiecks wird durch die Kurve

$$\binom{t}{x} = 2^t\sqrt{\frac{2}{\pi t}}\cdot e^{-\frac{2x^2}{t}} \tag{VI}$$

wiedergegeben[6]. Die Massekonstanz während der Diffusion geht aus

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\sqrt{\frac{2}{\pi t}}\cdot e^{-\frac{x^2}{2t}}dx = 2\int_0^{\infty}\ldots = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\pi}} = 1 \tag{VII}$$

hervor und ist gleichbedeutend mit (II).

Um nun den Ausdruck aus (V)

$$\sum_{i=0}^{t}\binom{t}{i}\ln\binom{t}{i} \tag{VIII}$$

zu berechnen, bilden wir

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\sqrt{\frac{2}{\pi t}}\cdot e^{-\frac{2x^2}{t}}\cdot\ln\left(2^t\sqrt{\frac{2}{\pi t}}\cdot e^{-\frac{2x^2}{t}}\right)dx =$$

$$= 2\alpha(\ln\alpha\beta)\int_0^{\infty}e^{-Kx^2}dx - 2\alpha K\int_0^{\infty}x^2\cdot e^{-Kx^2}dx \tag{IX}$$

wenn wir die Abkürzungen

$$\alpha = \sqrt{\frac{2}{\pi t}},\ \beta = 2^t,\ K = \frac{t}{2}$$

einführen.

---

[6] Siehe Anm. 1.

Die Integrale lassen sich nach der allgemeinen Formel[7]

$$\int_0^\infty x^y \cdot e^{-Kx^2} \cdot dx = \frac{1}{2} K^{-\frac{y+1}{2}} \Gamma\left(\frac{y+1}{2}\right) \tag{X}$$

auf Gammafunktionen zurückführen. Das erste Integral auf der rechten Seite von (IX) wird $\frac{1}{2} K^{-\frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$ und das zweite $\frac{1}{2} K^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$, wobei

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \text{ und } \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{ ist}^8.$$

Damit wird

$$\ln W = \frac{N_L}{2} \ln \frac{e \pi t}{2} \tag{XI}$$

und

$$\frac{d \ln W}{dt} = \frac{N_L}{2t} \text{ oder } \frac{dS}{dt} = \frac{R}{2t}. \tag{XII}$$

[7] *Madelung*, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, S. 11. Berlin. 1936.

[8] *Jahnke-Emde*, Funktionentafeln, Bd. II, S. 11. Berlin. 1938.

Über das 3-Äthylpyrrolidin und einige Derivate.

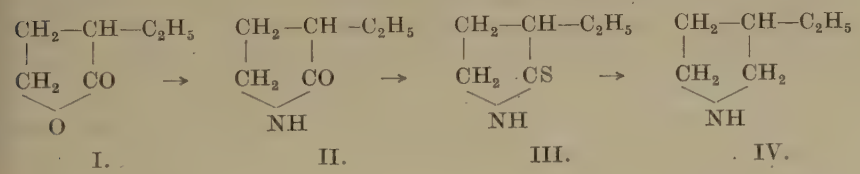
Von

O. Brunner und Chr. Heck-Bleckmann.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und dem Institut für Chemie der Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Eingelangt am 21. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dez. 1950.)

Zur Synthese des von uns als Ausgangsmaterial benötigten 3-Äthylpyrrolidins wurden zwei Wege beschritten[1]. Der erste Weg führte ausgehend von dem durch Umsetzung von Äthylenbromhydrin mit Natriumäthylmalonsäure-diäthylester nach *E. R. Meincke* und *S. M. McElvain*[2] erhältlichen α-Äthyl-γ-butyrolakton (I) durch Erhitzen dieser Verbindung



I. II. III. IV.

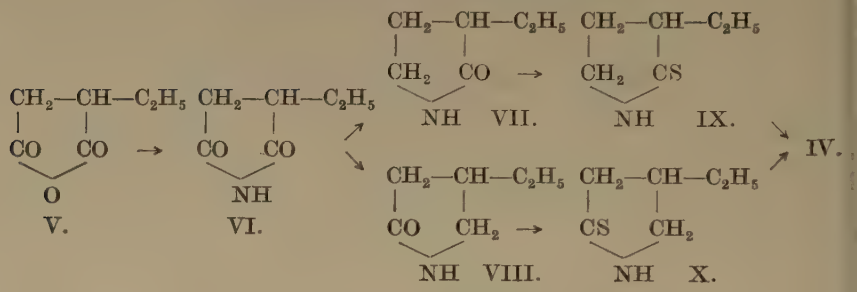
mit Chlorzinkammoniak im Rohr zum 3-Äthylpyrrolidon-(2) (II), welches in weißen Blättchen erhalten wurde, die bei 37 bis 38° schmolzen. Da die direkte Reduktion dieser Verbindung zum 3-Äthylpyrrolidin nur schwer und mit unbefriedigenden Ausbeuten vor sich ging, wurde das so gewonnene Pyrrolidon mit Phosphorpentasulfid zum 3-Äthyl-thiopyrrolidon-(2) (III) umgesetzt, welch letzteres nunmehr leicht zum 3-Äthylpyrrolidin (IV) reduziert werden konnte.

Der zweite Weg nahm seinen Ausgang vom Äthylbernsteinsäureanhydrid (V), welches durch Sättigen mit Ammoniak bei 130 bis 150° das α-Äthyl-succinimid (VI) ergab.

---

[1] Vgl. *Chr. Bleckmann*, Dissertation Univ. Wien (1943).

[2] *H. A. Shonle, A. K. Keltch* und *E. F. Swanson*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2445 (1930). — *E. R. Meincke* und *S. M. McElvain*, ibid. **57**, 1443 (1937).



Da auch hier die Reduktion dieses Imids zum 3-Äthylpyrrolidin ausbeutenmäßig nicht befriedigte, wurde diese partiell durchgeführt.

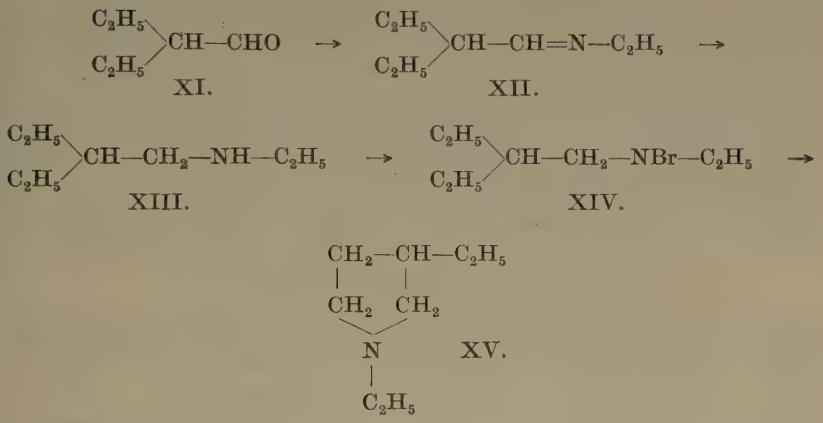
Das hierbei zu erwartende Gemisch von 3-Äthylpyrrolidon-(2) (VII) und 4-Äthylpyrrolidon-(2) (VIII) wurde wieder in die entsprechenden Thioverbindungen übergeführt; aus deren Gemisch konnte das 3-Äthyl-thiopyrrolidon-(2) (IX) in Form rein weißer Nadeln, welche bei 95° schmolzen, abgetrennt werden. Die Konstitution dieses kristallisierenden Anteiles ergab sich aus der Identität mit dem auf dem zuerst geschilderten Wege erhaltenen 3-Äthyl-thiopyrrolidon-(2), die durch Schmp. und Mischschmp. sichergestellt wurde. Das 4-Äthyl-thiopyrrolidon-(2) (X) konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Die elektrolytische Reduktion des Thiopyrrolidongemisches lieferte schließlich das gesuchte 3-Äthylpyrrolidin (IV) in einer Ausbeute von 49% d. Th. Es stellte ein farbloses, leicht bewegliches, an der Luft rauchendes Öl mit stechendem, pyridinähnlichem Geruch dar, welches bei 125° siedete. Zu seiner näheren Charakterisierung wurden das schön kristallisierende Pikrat, Styphnat, Chloroplatinat und Chloroaurat dargestellt. Sowohl der Siedepunkt der Base wie der Schmp. des Pikrates stimmen mit den Angaben von *C. F. Koelsch* und *Ch. H. Stratton*[3], welche diese Verbindungen inzwischen auf gänzlich anderem Wege darstellten, überein.

Auf einem dritten Wege wurde schließlich das 1,3-Diäthylpyrrolidin (XV) synthetisiert: Analog der von *K. Löffler* und *C. Freytag*[4] beschriebenen Methode wurde Diäthylacetaldehyd (XI) mit Äthylamin zur entsprechenden *Schiff*schen Base (XII) kondensiert, welch letztere bei der Reduktion das Äthyl-(2-äthylbutyl)-amin (XIII) ergab. Dieses Amin konnte schließlich über das N-Bromamin (XIV) zum 1,3-Diäthyl-pyrrolidin (XV) cyclisiert werden.

Diese letztere Verbindung wurde, bezogen auf das Äthyl-(2-äthyl-butyl)-amin-chlorhydrat, in einer Ausbeute von 27,4% d. Th. erhalten

[3] J. Amer. chem. Soc. **66**, 1883 (1944).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3427 (1909).



und ergab ein in schönen gelben Nadeln kristallisierendes Pikrat, welches im Vakuumröhrchen bei 134 bis 135° schmolz.

Experimenteller Teil.

3-Äthylpyrrolidon-(2).

10 g α-Äthylbutyrolakton wurden analog der von *E. Späth* und *J. Lintner*[5] für das 5-Methylpyrrolidon-(2) ausgearbeiteten Vorschrift mit 7 g Chlorzinkammoniak 3 Stdn. im Rohr auf 220 bis 230° erhitzt. Hierauf wurde mit Wasser versetzt, mit Natriumchlorid gesättigt, Natronlauge im Überschuß zugegeben und im Extraktionsapparat mit Äther 15 Stdn. extrahiert. Das so gewonnene gelbliche Öl ging unter 10 mm Druck zwischen 125 bis 130° über und erstarrte zu weißen Blättchen, die nach neuerlicher Destillation bei 37 bis 38° schmolzen. Das 3-Äthylpyrrolidon-(2) ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Benzin leicht löslich.

$C_6H_{11}ON$. Ber. C 63,67, H 9,80. Gef. C 63,70, H 9,77.

3-Äthyl-thiopyrrolidon-(2).

1,2 g 3-Äthylpyrrolidon-(2) wurden in 6 g Xylol gelöst und mit 6,6 g Phosphorpentasulfid unter Rühren $^1/_2$ Std. auf 120 bis 130° erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde filtriert, der Rückstand mehrmals mit Xylol ausgekocht. Nach dem Einengen des Lösungsmittels kristallisierte das 3-Äthyl-thiopyrrolidon aus; es wurde aus Ligroin, in dem es sehr schwer löslich ist, in farblosen Nadeln vom Schmp. 94 bis 95° erhalten. Ausbeute 0,35 g.

$C_6H_{11}NS$. Ber. C 55,75, H 8,58, N 10,84.
Gef. C 55,53, H 8,49, N 10,65.

Äthylsuccinimid (VI).

Trockenes Ammoniak wurde in Äthylbernsteinsäureanhydrid bei einer Ölbadtemp. von 130 bis 150° bis zur Sättigung eingeleitet. Das Reaktions-

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2727 (1936).

produkt wurde sodann rasch über freier Flamme abdestilliert, wobei das Imid zwischen 260 bis 280° überging und sofort erstarrte. Es wurde neuerlich destilliert ($Sdp._{11}$: 152°) und aus Benzin-Benzol (2 : 1) mit Tierkohle umkristallisiert. Schmp. 70°.

Das Äthylsuccinimid ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester, löslich in Benzol und Äther, schwer löslich in Benzin. In Wasser löst es sich leicht unter Zersetzung.

$C_6H_9O_2N$. Ber. C 56,66, H 7,14. Gef. C 56,80, 56,75, H 7,35, 7,24.

Elektrolytische Reduktion des Äthylsuccinimids.

Die Reduktion wurde an Bleikathoden in 50%iger Schwefelsäure in Chargen von je 50 g vorgenommen. Kathodenoberfläche: 270 cm^2; Stromstärke: 20 bis 22 Amp.; Reaktionstemp.: 17 bis 18°. Es wurde das 5- bis 6fache der theoretisch notwendigen Strommenge angewandt.

Zur Aufarbeitung wurde die schwefelsaure Kathodenflüssigkeit zur Entfernung von Verunreinigungen kurz mit Äther ausgeschüttelt und sodann mit Natriumkarbonat bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft. Die wäßr. Lösung wurde mit Benzol, das ausgefallene Natriumsulfat nach dem Trocknen mit absol. Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel ging das Reaktionsprodukt bei 10 mm und 128° als dickliches, farbloses Öl über, das bei Zimmertemp. nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Offenbar handelte es sich um ein Gemisch von 3-Äthylpyrrolidon-(2) und 4-Äthylpyrrolidon-(2). Die Ausbeuten betrugen 50 bis 60% d. Th.

13,6 g dieses Pyrrolidongemisches wurden in 150 ccm Xylol gelöst und bei 100° unter Rühren nach und nach 25 g Phosphorpentasulfid eingetragen. Nach $1^1/_2$stünd. Erhitzen wurden durch vorsichtigen Zusatz von starker Lauge die festen Anteile in Lösung gebracht und nach dem Erkalten mit Xylol mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein braunes Öl, welches nach dem Animpfen mit Kristallen des 3-Äthyl-thiopyrrolidons-(2) zum Teil erstarrte. Nach dem Umlösen aus Ligroin unter Tierkohlezusatz und aus Wasser schmolzen die Kristalle bei 95°; durch Mischschmp. mit dem oben beschriebenen 3-Äthyl-thiopyrrolidon-(2) konnte ihre Identität mit dieser Verbindung bewiesen werden.

$C_6H_{11}NS$. Ber. C 55,75, H 8,58. Gef. C 55,73, H 8,59.

Die Ausbeuten an kristallisiertem 3-Äthyl-thiopyrrolidon betrugen 30 bis 31%, in einem einzigen Fall 52% d. Th., die Gesamtausbeute an rohem Thiopyrrolidon bis zu 100% d. Th. Der nicht kristallisierbare Anteil bestand offenbar aus einem Gemisch von 3-Äthylthiopyrrolidon und 4-Äthylthiopyrrolidon. Versuche zur Trennung dieser beiden Isomeren durch Chromatographie an aktiviertem Aluminiumoxyd führten nur zu einem teilweisen Erfolg.

3-Äthylpyrrolidin (IV).

Je 5 g des gereinigten Thiopyrrolidongemisches wurden in 100 ccm 55%iger Schwefelsäure bei einer Stromstärke von 18 bis 20 Amp. (Kathodenoberfläche: 90 cm^2) und einer Temp. von 28 bis 32° durch 5 Stdn. elektrolytisch reduziert.

Die Reaktionslösung wurde vorsichtig mit KOH neutralisiert, das Äthylpyrrolidin mit Wasserdampf abgeblasen und in Salzsäure aufgefangen. Nach

dem Eindunsten im Vak. hinterblieb das Rohchlorhydrat in einer Ausbeute von 63 bis 73% d. Th. als gelbliches, sehr viskoses Öl, das auch nach mehrtägigem Trocknen im Vak. über konz. Schwefelsäure nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Zur Gewinnung des freien 3-Äthylpyrrolidins wurden 9 g Rohchlorhydrat unter Kühlung mit 50%iger KOH versetzt, die Reaktionslösung im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend ausgezogen und über KOH getrocknet. Es wurden 3,7 g 3-Äthylpyrrolidin als farbloses, leicht bewegliches Öl erhalten, das an der Luft stark rauchte und einen stechenden, pyridinähnlichen Geruch besaß. Die Ausbeute an reinem Produkt, bezogen auf das angewandte Thiopyrrolidon, betrug nahezu 50% d. Th.

Pikrat. Schöne, gelbe Kristalle vom Schmp. 102 bis 103°.

$C_{12}H_{16}O_7N_4$. Ber. C 43,88, H 4,90, N 17,07.
Gef. C 43,67, 43,60, H 5,17, 5,25, N 17,14.

Styphnat. Lange, gelbe Nadeln, Schmp. 180°.

$C_{12}H_{16}O_8N_4$. Ber. N 16,27. Gef. N 16,08, 16,36.

Chloroplatinat. Große, orangerote Nadeln aus heißem Wasser vom Schmp. 162 bis 163°.

$(C_6H_{13}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 32,1. Gef. Pt 32,1, 32,37.

Chloroaurat. Feine, goldgelbe Nadeln aus Wasser, Schmp. 93°.

$C_6H_{13}N \cdot HAuCl_3$. Ber. Au 44,9. Gef. Au 44,9.

Äthyl-(2-äthylbutyl)-amin (XIII).

9,3 g Diäthylacetaldehyd wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Äthylamin in zirka 33%iger absol.-alkohol. Lösung versetzt und einige Stdn. stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit konz. KOH behandelt und ausgeäthert; der Ätherrückstand wurde im Vak. über KOH getrocknet (Ausbeute 10 g).

9,5 g der so gewonnenen *Schiff*schen Base wurden in 200 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 17 g Na reduziert. Das gebildete Amin wurde mit Wasserdampf in eine vorgelegte Salzsäure abgeblasen: 6,5 g weißes, schuppenförmig kristallisiertes Chlorhydrat, entsprechend einer Ausbeute von 40% d. Th. (bezogen auf angewandten Diäthylacetaldehyd).

Schmp. des Chlorhydrats (aus Aceton) 217°.

$C_8H_{19}N \cdot HCl$. Ber. C 57,96, H 12,16, Cl 21,41.
Gef. C 57,97, 57,78, H 12,16, 11,98, Cl 21,49.

1,3-Diäthylpyrrolidin (XV).

Aus 3,3 g Äthyl-(2-äthylbutyl)-amin-chlorhydrat wurde durch Versetzen mit starker KOH das freie Amin als Öl abgeschieden und mit Äther abgetrennt. Der Ätherrückstand wurde unter starker Kühlung mit Kältemischung in eine vorgekühlte Natriumhypobromitlösung (aus 5 g NaOH in 100 ccm Wasser und 10 g Brom) eingetragen und kurze Zeit im Scheidetrichter ge-

schüttelt. Nach kurzem Stehen in Kältemischung schied sich das Bromamin als dunkelgelbe Ölschicht am Boden ab. Sie wurde vorsichtig in gekühlte, konz. Schwefelsäure eingetropft und durch 3 Stdn. auf 100° und durch eine weitere $^1/_2$ Std. auf 125° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser, Zufügen von überschüssiger Lauge, Wasserdampfdestillation, Auffangen in HCl und Abdunsten des Wassers resultierten 2,2 g Rohchlorhydrat, aus dem 1,4 g Base gewonnen werden konnten (entsprechend 56% d. Th.).

Pikrat. Schmp. (Vakuumröhrchen) 134 bis 135°. Das Pikrat bildet schöne gelbe Nadeln, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol jedoch sehr leicht löslich sind.

$C_{14}H_{20}O_7N_4$. Ber. C 47,17, H 5,66, N 15,70.

Gef. C 46,83, 47,10, H 5,73, 5,83, N 15,38.

Bemerkung zu A. Skrabals Arbeit[1]: „Die Methodik der rechnerischen Behandlung von Simultanreaktionen. Zugleich Erläuterung einschlägiger Arbeiten von Emil Abel".

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 3. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

Die „Erläuterungen", die Kollege *Skrabal* einschlägigen Arbeiten von mir zuteil werden läßt, haben die von mir vor Jahrzehnten im weitesten Umfange untersuchte Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion[2] zum Gegenstande, sowie einige hiermit zusammenhängende Überlegungen aus neuerer Zeit[3].

Ich kann nicht finden, daß diese Arbeiten einer „Erläuterung" bedurft hätten. Anderseits bleibt es Kollegen *Skrabal* natürlich unbenommen, die aus „seiner Simultankinetik" geschöpften „Betrachtungen und Rechenweisen und ihre Anwendbarkeit" an Hand der von mir behandelten Reaktionen zu exemplifizieren. Ob aber auf diesem Wege „die Denkökonomie und Fruchtbarkeit der *Skrabal*schen Methode der Behandlung und Berechnung von Simultansystemen" in der Tat „dargetan" ist, scheint mir zweifelhaft. Das Reaktionenspiel zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion, dem ich viele Jahre der Untersuchung gewidmet

---

[1] Mh. Chem. **82**, 210 (1951).

[2] *E. Abel*, a) Jod-Jodionen-Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds, Z. Elektrochem. **14**, 598 (1908); Chem.-Ztg. **1908**, Nr. 46. — b) Kinetik der Wasserstoffsuperoxyd-Jod-Reaktion, vorl. Mittlg.: Anzeiger Akad. d. Wiss. Wien, **1916**, Nr. 20; ausführl. Publikation: Z. physik. Chem. **96**, 1—179 (1920). — c) Katalytische Studien. VII. Zur Jod-Jodionen-Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Mh. Chem. **41**, 405 (1920). — d) Über das Reaktionsspiel zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion, Z. physik. Chem. **136**, 161 (1928). — e) *E. Abel*, *O. Redlich* und *W. Stricks*, Jodionenkatalyse des Deuteriumperoxyds, Mh. Chem. **65**, 380 (1934). — f) S. auch *E. Abel* und *L. Blumenkranz*, Mh. Chem. **66**, 181 (1935); insbes. S. 187, Note 18.

[3] *E. Abel*, a) Über den Mechanismus einiger Jodreaktionen, Mh. Chem. **79**, 178 (1948). — b) Über die Reaktionslinien im System Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure, Jod, Mh. Chem. **80**, 122 (1949).

hatte, glaube ich, abgesehen von einigen wenigen Detailfragen[4], soweit aufgeklärt zu haben, daß dessen Kinetik wohl kaum als „strittig" oder gar als „stark umstritten" bezeichnet werden kann. Im übrigen scheint es mir kein glückliches Unternehmen zu sein, längst Geklärtes erneut vorzutragen, zumal die formale Einkleidung, in der dies geschieht, offenbar wenig Anerkennung gefunden hat, trotz der wiederholten Bemühungen des Autors, seiner Methode in der Literatur Geltung zu verschaffen. *Skrabal* selbst beklagt sich, daß „seine Darlegungen seitens der Fachwelt nicht die Beachtung erfahren, die sie seines Erachtens verdienen" und führt diesen Umstand „zu einem Teile auf die kriegs- und nachkriegsbedingten Verhältnisse zurück". Mir will scheinen, daß der Grund tiefer liegt. *Skrabal* belastet seine Methode mit so vielen von ihm geprägten Benennungen — Reaktionsakt, Meßakt, Umsatzakt, Einakter, Zweiakter, Mehrakter, Ursystem, Urreaktion, Richtungsdifferenz, Grenzdifferenz, Grenzzustand, Geschwindigkeitsfaktor, Pseudodirektreaktion, unfertiger Zwischenstoff, Astrukturelles, Nonreaktion —, daß diese „eigene Terminologie" die Sachlage mir eher zu verdunkeln als zu erhellen scheint.

So finde ich z. B., daß die von Kollegen *Skrabal* so sehr vertretene Zerstückelung des Reaktionsablaufes in „Akte" weder sachlich begründet noch förderlich ist, für das Verständnis verschlungener Reaktionsabläufe aber sich geradezu hinderlich auswirkt. Im besonderen sei in diesem Zusammenhange auf die von *Skrabal* immer wieder geltend gemachte „reaktions- oder umsatzlose Pause" hingewiesen, die es doch selbstverständlich nicht gibt, und deren Einführung in die Kinetik zu Mißverständnissen führen muß, die auch die nunmehr erst erfolgte Angabe, was gemeint ist, kaum bannen dürfte.

Ähnliches ist u. a. von *Skrabals* „Fließgleichgewichten" zu sagen, die ihn zu einer Polemik gegen meine seinerzeitigen Darlegungen veranlassen, die vollkommen gegenstandslos ist; der gewählte Ausdruck treibt mit seinem Schöpfer ein gar arges Spiel: Wo ich von Gleichgewicht spreche, *meine* ich natürlich Gleichgewicht, exaktes thermodynamisches Gleichgewicht, kein „Fließgleichgewicht" und habe hierüber nicht den mindesten Zweifel gelassen[5]. So kann ich denn nicht umhin, auf dem von *Skrabal* als „irrig", ja sogar als „ganz und gar irrig" bezeichneten Zusammenhang zwischen reiner H_2O_2-Katalyse und Bestand des Jodhydrolyse-Gleichgewichts zu „verharren".

[4] Diese betreffen, soweit ich sehe, den Mechanismus der H^+-Ionen-Katalyse der H_2O_2-HJ-Reaktion [s. Publ. Anm. 3 a, Note 9] und den Zahlenwert des Geschwindigkeitskoeffizienten der Jodhydrolyse bzw. dessen Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Substrats [s. insbes. Publ. Anm. 3 b, Note 36, ferner Publ. Anm. 2 f, S. 187, Note 18].

[5] S. z. B. meine Publ. Anm. 2 d, S. 164 und S. 181; ferner Publ. Anm. 2 f, S. 187, Note 18.

Und glaubt Herr *Skrabal* wirklich, daß ich gegen den jedem meiner seinerzeitigen Schüler von mir eingeprägten und daher unfehlbar geläufigen „Grundsatz verstoßen" hätte, daß der „Grenzzustand" (Gleichgewichtszustand) „niemals überschritten werden kann"? Gemeint ist selbstverständlich und für jeden Gutwilligen völlig unmißverständlich, daß die *Versuchsbedingungen*[6] derartig stetig variiert werden können, daß „von Jodentwicklung zu Jodverbrauch das Reaktionenspiel stetig übergeht unter Passierung reiner H_2O_2-Katalyse". Auch wüßte ich nicht, inwiefern die von mir bloßgelegten Reaktionslinien im System Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure, Jod[7] „an der Hypertrophie der Instabilen und Teilreaktionen krankt".

Niemand wird Kollegen *Skrabal* die Zuständigkeit zur Kritik absprechen, wohl niemand auch mir die willkommene Entgegennahme einer solchen, sofern sie gerechtfertigt ist; dies aber scheint mir im vorliegenden Fall keineswegs zuzutreffen. Den Vorhalt, Abhandlungen, die zu von mir bearbeiteten Gebieten in Beziehung stehen, „nicht zu beachten", weise ich zurück.

So viel zu den „Erläuterungen" meiner Arbeiten durch Kollegen *Skrabal*. Was, von meinem Standpunkte aus, sonst zu dessen Ausführungen zu sagen wäre, sei einer anderen Gelegenheit vorbehalten.

Über leichtlösliche Salze der Isäthionsäure.

Von

A. Dobrowsky, Wien.

(Eingelangt am 11. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Es hat sich gezeigt, daß die Isäthionsäure befähigt ist, mit Basen besonders leicht lösliche Salze zu bilden.

Im allgemeinen wird man zur Bereitung der Salze von einer wäßrigen Isäthionsäurelösung ausgehen, deren Gehalt man aus folgender kleinen Zusammenstellung abschätzen kann:

Spez. Gewichte	Normalität	g Säure in 100 g Lösung
1,01	0,25	3,12
1,02	0,50	6,15
1,05	1,06	12,7
1,14	2,5	27,6
1,25	4,8	48,4
1,41	8,6	76,0

[6] Wie dies z. B. in Publ. Anm. 2 d, S. 162, *ausdrücklich* betont wird.

[7] Publ. Anm. 3 b.

Die berechnete Säuremenge wird im Vakuum eingedampft und der erkaltete Rückstand mit soviel absol. Alkohol versetzt, daß eine etwa 1 n Lösung entsteht.

Dazu fügt man eine ebenfalls absol. alkohol. Lösung der Base oder des Alkaloids und fällt das Salz mit Äther, der über Natrium getrocknet und destilliert wurde. Die zunächst ölige Fällung kristallisiert rasch.

1 Teil Harmin-isäthionat löst sich kalt in 1 Teil Wasser;
1 „ Bulbocapnin-isäthionat löst sich kalt in 1 Teil Wasser;
1 „ Papaverin-isäthionat löst sich kalt in 1,5 Teilen Wasser;
1 „ Yohimbin-isäthionat löst sich kalt in 1,5 Teilen Wasser.

Somit übersteigt die Löslichkeit der isäthionsauren Salze die der methansulfosauren bei weitem.'

Über die blutgerinnungshemmende Eigenschaft sulfurierter Hyaluronsäure.

(Kurze Mitteilung.)

Von

M. Pantlitschko, J. Schmid, F. Seelich und **E. Kaiser.**

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Wien und der II. Medizinischen Universitätsklinik.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Febr. 1951.)

Der verwandte chemische Aufbau von Heparin und Hyaluronsäure legte es nahe, die Synthese eines Hyaluronsäurederivates mit Heparinwirkung zu versuchen. Zu diesem Zweck wurde Hyaluronsäure, die nach den üblichen Methoden aus Nabelschnüren gewonnen wurde, einer der üblichen Veresterungen mit Schwefelsäure unterworfen. Es liegt auf der Hand, daß sich eine einheitliche Veresterung nicht ohneweiters erreichen lassen dürfte. Jedenfalls konnten, wie aus dem folgenden hervorgeht, Substanzen gewonnen werden, die bei anscheinend gleich geringer Toxizität wie das Heparin und in Konzentration von gleicher Größenordnung imstande sind, die Blutgerinnung zu verhindern bzw. zu verzögern.

Beeinflussung der Gerinnungsaktivität in vitro.

Um die Wirkung des Präparates auf den Ablauf der Blutgerinnung näher zu analysieren, untersuchten wir die Aktivität der wichtigsten Gerinnungsfaktoren nach Zusatz steigender Konzentrationen der sulfurierten Hyaluronsäure zu Oxalatblut in vitro. Vom Heparin ist bekannt, daß es in physiologischen Konzentrationen als Antithrombin

wirkt. Erst in hohen Konzentrationen hemmt es auch die Thrombokinase und das Prothrombin. Profibrinolysin wird auch in hohen Konzentrationen nur wenig und nur von bestimmten Heparinarten aktiviert. Ein Vergleich der sulfurierten Hyaluronsäure in bezug auf diese Gerinnungsfaktoren erlaubt Rückschlüsse auf die Wirkungsart.

Versuchstechnik:

a) *Bestimmung der Rekalzifikationszeit (RZ).*

0,1 ccm eines 0,01 m Na-Oxalatplasmas wird bei 37,5° C mit 0,1 ccm einer 0,02 m $CaCl_2$-Lösung versetzt und die Gerinnungszeit bestimmt. Normalwerte 60—75 Sek.

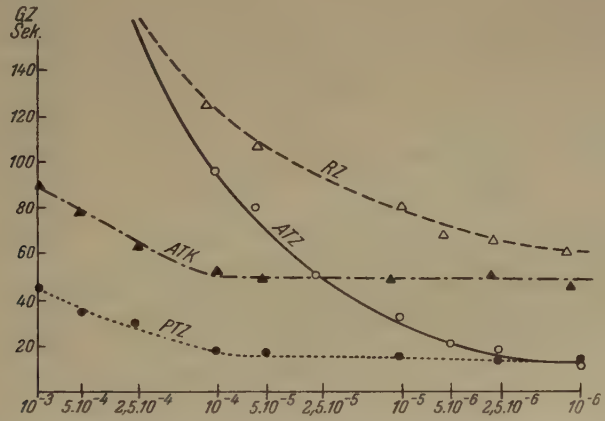


Abb. 1. Verhalten einzelner Gerinnungsfaktoren nach Zusatz verschiedener Mengen sulf. Hyaluronsäure zu 0,1 ccm Oxalatplasma.

b) *Bestimmung der Antithrombinzeit (ATZ).*

0,1 ccm eines 0,01 m Na-Oxalatplasmas wird bei 37,5° C mit 0,1 ccm Thrombinlösung „*Roche*" versetzt, die mit Veronalacetatpuffer + NaCl (pH 7,4, $\mu = 0{,}154$) solange verdünnt wurde, bis die Gerinnungszeit mit Normalplasma 8—12 Sek. betrug und die Gerinnungszeit bestimmt.

c) *Bestimmung der Prothrombinzeit (PTZ).*

Methode nach *Quick,* modifiziert nach *J. Schmid.*

d) *Bestimmung der Antithrombokinaseaktivität (ATK).*

Methode nach *J. Schmid.*

e) *Bestimmung der Fibrinolyseaktivität.*

Methode nach *Halse.*

Unser Ausgangsprodukt, Hyaluronsäure aus Nabelschnüren, beeinflußte die RZ erst in Konzentrationen von 10^{-2} g pro 0,1 ccm Oxalatplasma aufwärts. In geringeren Konzentrationen wird weder GZ, RZ, PTZ noch ATZ beeinflußt. Wie aus Abb. 1 ersehen werden kann, verlängert die sulfurierte Hyaluronsäure noch bis zu Konzentrationen von 10^{-6} g pro 0,1 ccm Oxalatplasma deutlich die Antithrombinzeit. Die RZ

zeigt die erste verwertbare Verlängerung in Konzentrationsbereichen, die um eine Zehnerpotenz höher liegen. PTZ und ATK werden erst nach Zugabe von $5 \cdot 10^{-3}$ g pro 0,1 ccm Oxalatplasma deutlich verlängert. Die Fibrinolysinaktivierung dürfte nach unseren bisherigen Untersuchungen wesentlich höher als bei den derzeit bekannten Heparinen liegen.

Vergleicht man hiermit die in Abb. 2 dargestellten Werte, die das Ergebnis derselben Untersuchungen mit Zusatz von Liquemin „*Roche*"

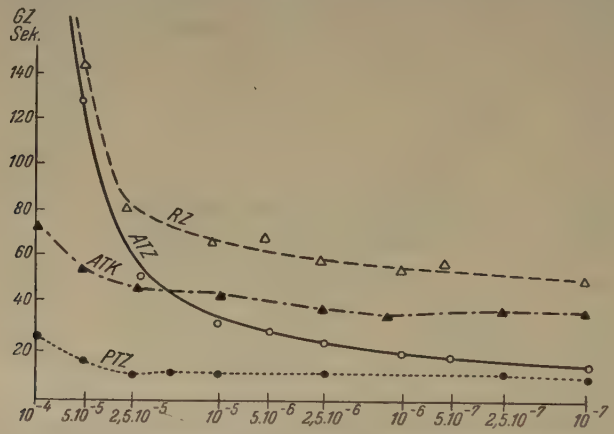


Abb. 2. Verhalten einzelner Gerinnungsfaktoren nach Zusatz verschiedener Mengen von Liquemin „Roche" zu 0,1 ccm Oxalatplasma.

an Stelle der sulfurierten Hyaluronsäure darstellen, so findet man die Aktivität wohl etwas höher, aber sonst gleichartig. Auffallend ist nur der steilere Anstieg der RZ- und ATZ-Kurven.

Beeinflussung der Gerinnungsaktivität in vivo.

Für die Bestimmung der Wirksamkeit der sulfurierten Hyaluronsäure am lebenden Organismus injizierten wir zwei Kaninchen je 1 mg des Präparates pro Kilogramm Körpergewicht gelöst in entsprechender Menge 0,01 n-NaOH und Verdünnung mit Michaelispuffer (p_H 7,4) und untersuchten anschließend nach 45 Min., 2, 3, 4 und 5 Stdn. die GZ, RZ, ATZ und PTZ. Außerdem wurden noch in denselben Zeitabständen die Leukozyten gezählt und Differentialblutbilder angefertigt, um eventuelle toxische Nebenwirkungen erkennen zu können. Von der wichtigen Bestimmung der Fibrinolysinaktivität mußte in dieser Versuchsreihe aus technischen Gründen Abstand genommen werden.

In Abb. 3 sind die erhaltenen Werte dargestellt. GZ, RZ und ATZ bleiben 5 bis 6 Stdn, nach der Injektion noch erhöht. Die PTZ ist nur bis 2 Stdn. nach der Injektion mäßig verlängert. Die gleichen Versuche

mit Liquemin „*Roche*", sowie Thrombozid ergeben eine etwa 3 Stdn. anhaltende Wirkung.

Sowohl die Leukozytenzahl als auch die Differentialblutbilder blieben während der Dauer der Versuche und am nächsten Tag völlig unverändert. Zur weiteren Bestimmung der Toxizität wurden drei Mäusen von je 30 g Gewicht 10, 100 bzw. 1000 γ sulfurierter Hyaluronsäure s. c. injiziert. Alle drei Mäuse überlebten den Versuch ohne schädliche Nebenwirkung, obwohl die stärkste Konzentration für einen normalen Menschen etwa 2 g bedeuten.

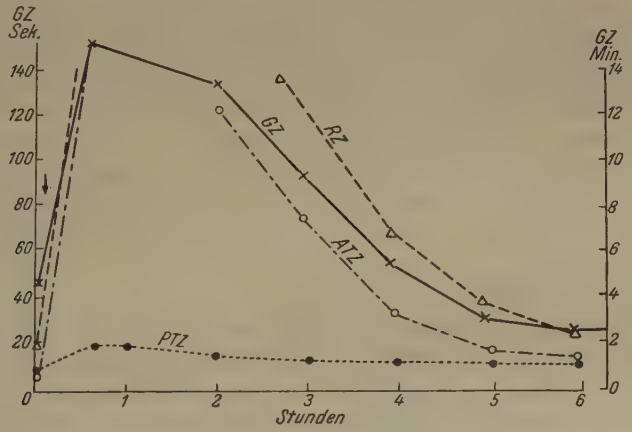


Abb. 3. Verhalten einzelner Gerinnungsfaktoren nach i. v. Injektion (↓) von 5,0 mg sulf. Hyaluronsäure an 5 kg schwerem Kaninchen.

Durch die oben angeführten Ergebnisse scheint die eingangs erwähnte Vermutung, daß man durch Sulfurierung von Hyaluronsäure Verbindungen vom Wirkungstypus des Heparins erhalten kann, gerechtfertigt. Die in dieser Mitteilung nur flüchtig erwähnte Fibrinolysinaktivitätssteigerung scheint außergewöhnlich hohe Werte zu erreichen. Ähnliche Eigenschaften besitzt nach *Ungar* und *Mist* auch die nicht sulfurierte Hyaluronsäure. Gerade der Fibrinolysinaktivitätssteigerung mißt man aber heute große Bedeutung für die Rückbildung frischer Thrombosen bei. Die Wirkungsdauer der sulfurierten Hyaluronsäure ist länger als die des Heparins, toxische Nebenwirkungen konnten in unseren Versuchsreihen nicht festgestellt werden.

Zusammenfassung.

Durch Sulfurierung von Hyaluronsäure gelingt es, Präparate zu erhalten, die in ähnlichen Konzentrationen und auf dieselbe Weise wie Heparin die Gerinnung des Blutes verhindern, ohne toxisch zu wirken.

Ein ausführlicher Bericht über unsere Ergebnisse erscheint in Kürze.

Über das vermeintliche Quaterrylen E. Clars.

(Kurze Mitteilung.)

Von

A. Zinke, L. Pack und R. Ott.

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

Durch Einwirkung von 1 Atom Brom auf 1 Mol. Perylen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol soll nach *E. Clar*[1] eine peri-Verknüpfung zweier Perylenreste unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes bewirkt werden, dem *E. Clar* auf Grund dieser wohl nicht sehr durchsichtigen Bildungsreaktion kritiklos die Struktur eines Quaterrylens I zuschreibt. Obwohl *Clar* diese Verbindung in seine theoretischen Betrachtungen einbezieht, bringt er für seine Strukturannahme keinen Beweis.

Auf Grund folgender Überlegungen erschien uns die Bildung eines Kohlenwasserstoffes der Struktur des Quaterrylens I wenig wahrscheinlich. Brom bzw. Chlor wirken auf Perylen immer unter Bildung von 3,9- bzw. 3,10-Dihalogenperylenen[2] ein; ein Monohalogensubstitutionsprodukt konnte bisher nicht erhalten werden. Deshalb ist es wohl wenig wahrscheinlich, daß unter den von *E. Clar* angegebenen Bedingungen unter peri-Verknüpfung zweier Perylenreste ein bromfreies Quaterrylen entsteht. Auch konnten wir vor kurzem zeigen[3], daß bei der Umsetzung von Chrysen mit Aluminiumchlorid in Benzol bzw. Toluol nicht, wie früher[4] angenommen wurde, eine Verknüpfung zweier Chrysenreste erfolgt, sondern eine Umsetzung des Chrysens mit Benzol bzw. Toluol stattfindet, bei der sich Dibenzpyrene bilden. Die Verwendung dieser Stoffe als Lösungsmittel für Synthesen, die durch Aluminiumchlorid bewirkt werden, bedingt die Möglichkeit, daß auch sie in Reaktion treten. Deshalb könnte auch bei der Umsetzung von Perylen mit Aluminiumchlorid in Benzol sich letzteres an der Reaktion beteiligen. Nach bis-

---

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 52 (1948).

[2] *A. Zinke* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 323, 330, 2386 (1925); **60**, 577 (1927); Mh. Chem. **50**, 77 (1928); Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 107 (1941).

[3] *A. Zinke* und *W. Zimmer*, Mh. Chem. **81**, 783 (1950). — *A. Zinke, R. Ott* und *L. Pack*, Mh. Chem. Im Druck.

[4] *B. Schiedt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1248 (1938).

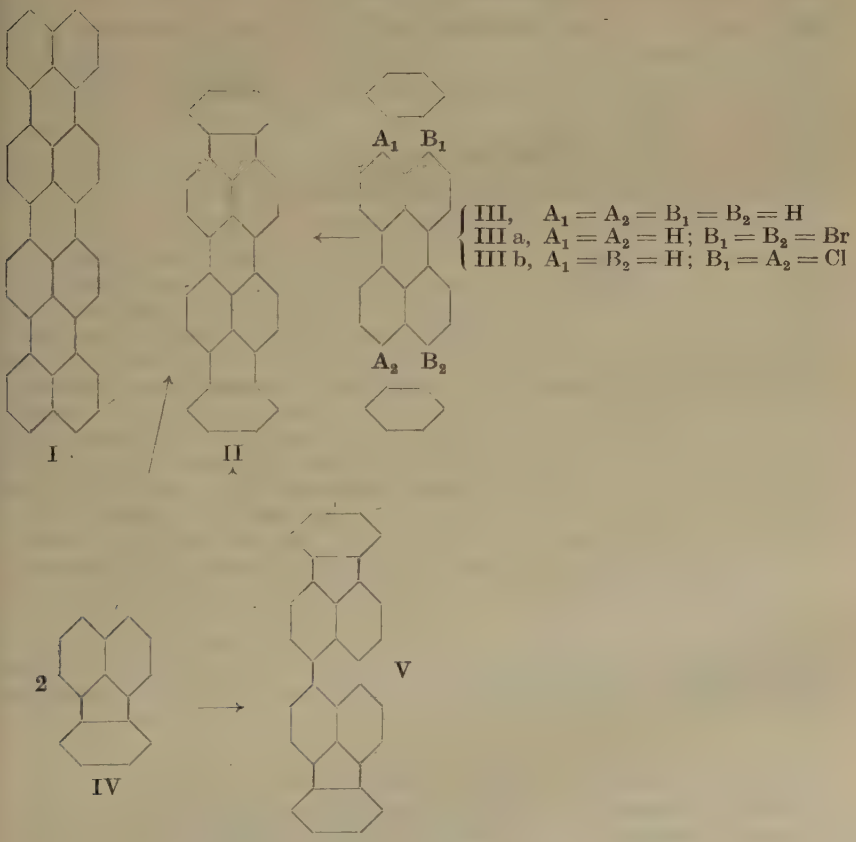
[5] *A. Zinke* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 323, 330, 799, 2222 (1925); Mh. Chem. **56**, 153 (1930).

herigen Feststellungen[5] reagiert Perylen bei *Friedel-Crafts*schen Reaktionen immer mit den peri-Stellen. Die Bildung eines Kohlenwasserstoffes II durch Kondensation von 2 Mol. Benzol mit 1 Mol. Perylen (III) ist demnach durchaus möglich.

Bei Zutreffen dieser Annahme müßte auch durch Umsetzung von 3,10- bzw. 3,9-Dihalogenperylenen mit Aluminiumchlorid in Benzol der Kohlenwasserstoff II darstellbar sein. Tatsächlich erhielten wir bei der Verwendung dieser Ausgangssubstanzen (IIIa bzw. IIIb) das von *Clar* beschriebene halogenfreie Quaterrylen. Demnach kann diesem Kohlenwasserstoff wohl kaum die Strukturformel I zukommen.

Ein Kohlenwasserstoff der Formel II wurde aber schon von *J. v. Braun*[6] und *G. Manz* auf eindeutigem Wege aus Fluoranthen IV bzw. 4,4′-Difluoranthyl V synthetisiert und als Periflanthen (II) bezeichnet.

Formelübersicht.



[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1603 (1937).

Ein von uns nach den Angaben dieser Autoren aus Fluoranthen dargestelltes Periflanthen erwies sich auch in seinen Eigenschaften völlig identisch mit dem Quaterrylen *E. Clars*[1]. Beide Kohlenwasserstoffe lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in dünnen Schichten violettstichig blauer Farbe, in siedendem Xylol mit violettroter Farbe und schwacher grünlich-orangegelber Fluoreszenz, in Nitrobenzol gelblichrot. *Clar*s Angabe, sein Kohlenwasserstoff löse sich in konz. Schwefelsäure erst grün, dann violett, trifft nur für nicht vollständig gereinigte Präparate zu; das nach *Clar* dargestellte und entsprechend gereinigte Quaterrylen wird von konz. Schwefelsäure, wie schon oben angegeben, auch mit blauer Farbe gelöst. Es schmilzt auch nicht, wie *Clar* mitteilt, bei 483° (unkorr., im evakuierten Röhrchen), vielmehr tritt beim Erhitzen bis etwa 490° keine Verflüssigung ein, die Substanz sublimiert.

Die Identität des Periflanthens von *v. Braun* und *Manz* mit dem Quaterrylen *Clar*s ergibt sich auch aus der Gleichheit der sichtbaren Absorptionsspektren von Lösungen der beiden Kohlenwasserstoffe in konz. Schwefelsäure bzw. in Xylol, die wir mit Hilfe des *Zeiss*schen Handspektroskops mit Reagensglaskondensator feststellen konnten.

Experimenteller Teil[7].

Umsetzung von 3,10-Dibrom- (III a) bzw. 3,9-Dichlorperylen(III b) in Benzol mit Aluminiumchlorid.

2 g des Dihalogenperylens wurden in 40 ccm Benzol suspendiert, 3 g feingepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid zugefügt, das Reaktionsgemisch zunächst $^1/_2$ Std. bei Zimmertemp. gerührt und dann auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Unter starker Halogenwasserstoffentwicklung färbt sich das Reaktionsgemisch über blau und blauviolett fast schwarz. Nach etwa Istünd. Erhitzen zerlegt man unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure, kocht das Reaktionsprodukt zur Reinigung zunächst mit Alkohol aus und sublimiert i. Vak. der Wasserstrahlpumpe. Das in der Nähe der Heizquelle in kupferroten Plättchen sich niederschlagende Sublimat wird dann aus Nitrobenzol mehrfach umkristallisiert. Leuchtend kupferrote Plättchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in dünnen Schichten violettblauer Farbe lösen. Toluol löst nicht, wie *Clar* angibt, orangerot mit stark gelber Fluoreszenz, sondern violettrot mit schwacher Fluoreszenz.

$C_{32}H_{16}$[8] (400,45). Ber. C 95,97, H 4,03. Gef. C 96,00, H 4,17.

Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem Quaterrylen *E. Clar*s bzw. dem Periflanthen von *J. v. Braun* und *G. Manz*. Zum Vergleich wurden die Verbindungen nach den Angaben der genannten Autoren[1, 6] dargestellt.

Auch bei der Herstellung des Quaterrylens aus Perylen nach *E. Clar*[1]

---

[7] Herr cand. chem. Dipl.-Ing. *H. Nußmüller* wirkte bei der Durchführung der Versuche mit, wofür wir ihm bestens danken.

[8] Dem Quaterrylen $C_{40}H_{20}$ kommt die gleiche empirische Formel zu, wie dem Periflanthen.

ist es vorteilhaft, das Reaktionsprodukt fraktioniert zu sublimieren. Auf diesem Wege gelingt es, einen flüchtigeren, ziegelroten Anteil abzutrennen, der aus Benzol in mikroskopischen Plättchen kristallisiert und einen unscharfen Schmp. von etwa 314° aufweist. Die Substanz, die offenbar in *Clar*s Präparaten noch enthalten war, löst sich in organischen Mitteln gelb mit grüner Fluoreszenz. Wir haben sie vorläufig noch nicht näher untersucht.

Über das vermeintliche 2,3,10,11-Dinaphtoperylen B. Schiedts.

Kurze Mitteilung zur I. Abhandlung[1] dieses Titels.

Von

A. Zinke.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 8. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Der von *B. Schiedt*[2] durch Umsetzung von Chrysen mit Aluminiumchlorid in Benzol dargestellte Kohlenwasserstoff ist, wie wir vor kurzem zeigen konnten[1], kein Perylenabkömmling, sondern ein 1,2,4,5- (= 3,4,6,7-) -Dibenzpyren (I). In zwei weiteren, ausführlicheren Mitteilungen[3] wird diese Strukturannahme eingehender begründet und das experimentelle Material gebracht.

In der ersten Abhandlung[1] bezeichneten wir das Dibenzpyren I als eine noch nicht beschriebene Verbindung. Diese Annahme trifft jedoch nicht zu. Ein Kohlenwasserstoff I wurde schon von *E. Clar*[4] beschrieben; er gewann ihn durch Umsetzen des 1′,3′,1,9-Naphtanthrens mit Maleinsäureanhydrid und Verschmelzen der dadurch erhaltenen Säure mit Chlorzink und Natriumchlorid. *Clar* scheint allerdings die Verbindung nicht völlig rein in Händen gehabt zu haben. Er beschreibt sie als blaßgelbe Kristalle, die bei 225° (evak. Röhrchen, unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst rot, dann braun lösen. Wir erhielten den Kohlenwasserstoff I auch in Form blaßgelber Nadeln; sie schmelzen jedoch bei 241—242° (unkorr., *Schiedt* 240°), ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist zunächst gelblichrot mit schwach grünlichgelber Fluoreszenz, in dünnen Schichten violett, beim Stehen schlägt die Farbe über rotbraun in gelbgrün um.

I

Die Identität des *Clar*schen 1,2,4,5-Dibenzpyrens mit dem von *Schiedt* beschriebenen Kohlenwasserstoff zeigen vor allem die grundsätzlich übereinstimmenden UV-Absorptionskurven, die von *E. Clar*[4] bzw. von *E. Schauenstein*[5]

---

[1] *A. Zinke* und *W. Zimmer*, Mh. Chem. **81**, 783 (1950).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1248 (1938).
[3] *A. Zinke*, *W. Zimmer*, *R. Ott* und *L. Pack*, Mh. Chem. im Druck.
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 609 (1943).
[5] Mh. Chem. im Druck.

und *W. Berndt* aufgenommen wurden. Gewisse Unterschiede zeigt *E. Schauenstein* in seiner Arbeit auf.

Der nach *Schiedt*[2] aus Chrysen dargestellte Kohlenwasserstoff ist als Rohprodukt orangegelb gefärbt. Die Ursache dieser Färbung dürfte eine Begleitsubstanz sein, die vielleicht das von *Schiedt* gesuchte Dinaphtoperylen ist. Mit Versuchen zu ihrer Isolierung sind wir beschäftigt.

Über die Reduktion von Acetal-, bzw. Ketalestern mit Lithiumaluminiumhydrid.

(Kurze Mitteilung.)

Von

W. Swoboda.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

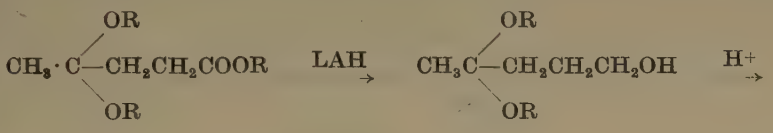
(Eingelangt am 2. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Von *P. L. Julian* wurde gezeigt, daß, wie zu erwarten, cyclische Ketale gegen die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid (LAH) beständig sind[1]. Es schien daher möglich, Keto- bzw. Aldehydalkohole aus Keto- bzw. Aldehydsäureestern durch Reduktion der Estergruppe mit LAH zur primären Alkoholgruppe zu erhalten, wenn für einen vorübergehenden Schutz der Oxogruppe durch Ketalisierung bzw. Acetalisierung gesorgt wird. Da es wünschenswert ist von leicht rein zu erhaltenden Ketalen bzw. Acetalen der Aldehyd- bzw. Ketoester auszugehen, erwies sich der Schutz der Oxogruppe mit Glykol als wenig geeignet, da durch diesen Stoff auch eine Umesterung eintritt und so schwer zu trennende Gemische entstehen können[2]. Hingegen führt die von *L. Claisen*[3] angegebene Methode mit Alkohol und Orthoformiat vielfach zum Ziel. Speziell für die von mir untersuchten Acetale von α-Formyl-fettsäureestern leistet die Darstellung aus α-Brom-fettsäureester, Orthoformiat und Zink nach *N. C. Deno*[4] gute Dienste.

In der Tat gelang es in den bisher untersuchten Fällen die Reduktion in der gewünschten Weise durchzuführen. Es wurden bisher folgende Verbindungen der Reduktion mit LAH unterworfen und in guter Ausbeute die entsprechenden Keto- bzw. Aldehydalkohole erhalten; sie wurden einstweilen in Form der 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert. Von den Verbindungen I—IV sind I, II und III bekannt.

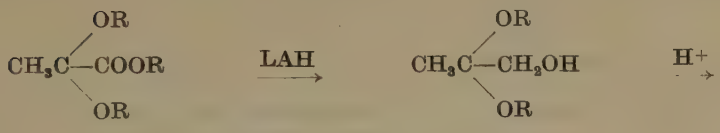
[1] J. Amer. chem. Soc. 71, 756 (1949).
[2] *E. Vogel* u. *H. Schinz*, Helv. chem. Acta 33, 116 (1950).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1010 (1898); 40, 3908 (1907).
[4] J. Amer. chem. Soc. 69, 2233 (1947).

Die letztere wurde aus 2-Oxymethyl-propen-1-ol-3 durch Säurebehandlung erhalten[5]. IV war bisher unbekannt.



$CH_3COCH_2CH_2CH_2OH$

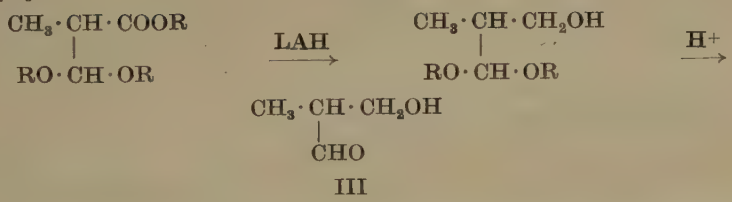
I



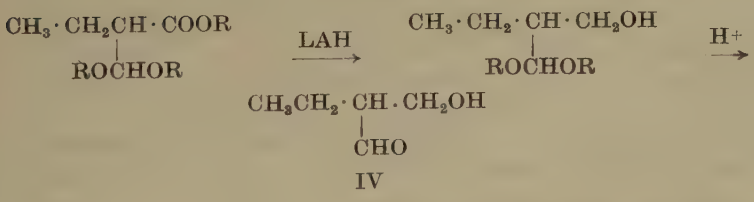
CH_3COCH_2OH (gefällt als Osazon)

II

$R = C_2H_5$



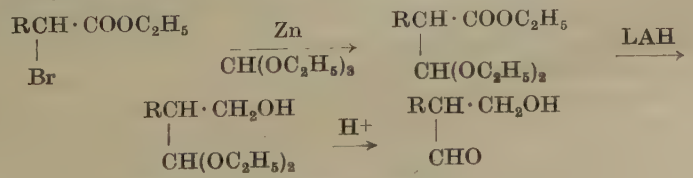
III



IV

Über die Darstellung von p-Oxymethyl-acetophenon, das ebenfalls aus dem Ketalester gewonnen werden kann, wird später genau berichtet.

Damit sind α-Alkyl-β-oxy-aldehyde, für die bisher keine befriedigende Darstellungsmethode vorlag, verhältnismäßig leicht zugänglich geworden, da das Ausgangsmaterial, die Acetale der α-Formyl-fettsäureester leicht erhältlich sind[4]. Der Weg für die Darstellung der Oxy-Aldehyde ist aus dem Formelbild ersichtlich:



[5] Chem. Zbl. **1934 II**, 1531; F. P. 763286.

Die Reduktion von Ketalestern bietet eine neue Möglichkeit zur Gewinnung von Ketolen.

Die Veröffentlichung dieser Ergebnisse erfolgt schon jetzt, da kürzlich eine Arbeit von *C. S. Marvel* und *H. W. Hill Jr.*[6] erschien, in der ebenfalls der Schutz einer Aldehydgruppe durch Acetalisierung die Darstellung eines Aldehydalkoholacetals mit LAH aus einer Aldehydcarbonsäure ermöglichte.

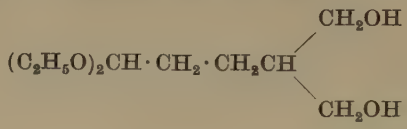


Tabelle 1. 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Verbindungen I—IV.

Substanz	Schmelzpunkt Lösungsmittel	Ausbeute %	Kristall Form Farbe	Berechnet C	Berechnet H	Gefunden C	Gefunden H
I	150—152 Alkohol	56	Nadeln Blättchen orangerot	46,79	5,00	46,56	4,92
II	300—302 Nitrobenzol	53	Nadeln rot	zeigte mit synthetischem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Brenztraubenaldehyds keine Depression			
III	158—161 Alkohol	47,5	Nadeln orangegelb	44,76	4,48	44,81	4,51
IV	114—117 Alkohol	46	Nadeln orangegelb	46,79	5,00	46,32	5,07

Die Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

Die Mikroelementaranalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Experimenteller Teil.

Zu einer ätherischen LAH-Lösung läßt man unter Rühren eine gleichmolare ätherische Lösung des Ketal- bzw. Acetalesters zutropfen. Wenn alles zugegeben ist, wird noch eine halbe Stunde bei leichtem Sieden gehalten. Hernach werden überschüssiges LAH und die gebildeten Alkoholate mit Wasser zerstört (auf 1 g LAH kommen 2 ml Wasser), die trübe Reaktionslösung 10 Minuten unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten durch ein Faltenfilter filtriert. Das Auskochen der Hydroxyde mit Äther wird noch zweimal wiederholt. Der Ätherrückstand der vereinigten Auszüge

[6] J. Amer. chem. Soc. 73, 481 (1951).

wird in wenig Alkohol gelöst und mit der erforderlichen Menge einer konzentrierten salzsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung vereinigt. Die voluminös ausfallenden Hydrazone werden nach 10 Minuten abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Wegen der verhältnismäßig leichten Löslichkeit des Acetolhydrazons in Wasser, erwies es sich der besseren Abscheidung halber als zweckmäßig in überschüssiger Lösung am Wasserbad das Osazon des Acetols zu fällen.

Dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, bin ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Die Wirkung von Toxinen auf Fermente.

II. Über den Einfluß von Diphtherietoxin auf den Lactat- und Pyruvatstoffwechsel in Meerschweinchengeweben.

(Kurze Mitteilung.)

Von

O. F. Schwarz, H. Eibl, W. Zischka und **O. Hoffmann-Ostenhof.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium und dem Pathologisch-anatomischen Institut der Universität Wien und dem Bundesstaatlichen serotherapeutischen Institut in Wien.

(Eingelangt am 20. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

In der I. Mitteilung dieser Reihe[1] berichteten wir, daß gewaschene Gewebshomogenate von Meerschweinchen, welche mit Diphtherie intoxifiziert waren, eine geringere Atmung aufwiesen als Gewebshomogenate unbehandelter Tiere. Versuche, einen dieser Erscheinung parallelen Effekt *in vitro* feststellen zu können, fielen auch in der Folgezeit negativ aus. Es konnte bei genauem Studium des Einflusses des Diphtherietoxins auf die Fermentsysteme des Zitronensäurezyklus keinerlei Anhaltspunkt für einen direkten Angriff auf eines der bekannten Systeme des aeroben Abbaus der Brenztraubensäure gefunden werden.

Verschiedene Angaben in der Literatur[2] gaben uns Anlaß zur Annahme, daß es vielmehr der Bereich der Glykolyse (also der Vorstufe des aeroben Abbaus der Brenztraubensäure) ist, in welchem wir einen primären Angriffspunkt des Diphtherietoxins zu suchen haben. So konnten *Cross* und *Holmes*[2] zeigen, daß Leberschnitte aus diphtherieintoxifizierten Tieren schlechter Glykogen aus Lactat, Pyruvat und Alanin synthetisieren als solche, welche normalen Tieren entstammten.

Wir haben nun versucht, analoge Effekte durch Zusatz von Toxin

---

[1] Mh. Chem. **81**, 616 (1950).

[2] Vgl. das Übersichtsreferat von *E. Holmes*, Physiologic. Rev. **19**, 439 (1939). — *M. Taubenhaus* und *S. Soskin*, J. clin. Endocrinology **2**, 171 (1942).

zu Gewebshomogenaten aus gesunden Tieren zu erreichen, indem wir den Verbrauch zugesetzten Lactats bzw. Pyruvats bestimmten.

Methodik.

Gewinnung der Gewebshomogenate. Die Meerschweinchen wurden durch intraperitoneale Injektion einer 5%igen Pentothallösung narkotisiert und darauf durch Genickschlag getötet. Dann wurde sofort seziert und die zur Verwendung kommenden Gewebe in Eiswasser aus *Aqua destillata* eingebracht.

Die gekühlten Gewebe wurden nach Wägung in der Apparatur von *Potter* und *Elvehjem*[3] mit einem Medium homogenisiert, welches folgende Zusammensetzung hatte: 6 Teile Phosphatpuffer nach *Krebs*[4], 6 Teile 0,1-molare $KHCO_3$, 3 Teile 9%ige NaCl-Lösung, 3 Teile 9%ige KCl-Lösung und 16 Teile Wasser. Pro Gramm des Gewebes wurden 7,6 ml des Mediums verwendet und 50 mg Nicotinsäureamid zugesetzt.

Versuchsanordnung. Für einen Ansatz verwendeten wir 2,7 ml der beschriebenen Gewebssuspension, welche in ein *Warburg*-Gefäß gebracht, mit 0,1 ml Diphtherietoxin Nr. 28 versetzt und darauf 30 Min. eisgekühlt stehen gelassen wurde. In den Seitenarm des *Warburg*-Gefäßes kamen die Substrate, welche vor Einstellen des Gefäßes in den Schüttelthermostaten (37°) eingekippt wurden. Nach Erreichung der Temperaturkonstanz im Thermostaten wurde 20 Min. lang geschüttelt, der Sauerstoffverbrauch in dieser Zeit manometrisch gemessen und die Reaktion dann durch Zusatz von 2 ml 50%iger Trichloressigsäure unterbrochen, worauf man auf 10 ml auffüllte und neuerlich im Homogenisator behandelte. Als Substrate kamen zur Verwendung: 1 mg Lithiumlactat, 5 mg Hexosediphosphat, 5 mg Glykogen, 1 mg Natriumpyruvat.

Bestimmung des Lactat- bzw. Pyruvatgehaltes. Die Bestimmung des Lactats erfolgte kolorimetrisch nach der Methode von *Barker* und *Summerson*[5] in der Modifikation von *LePage*[6]. Pyruvat wurde als Gesamtketosäure nach *Quastel* und *Penrose*[7] bestimmt, wobei der durch die etwaige Anwesenheit anderer Ketosäuren bedingte Fehler vernachlässigt wurde.

Ergebnisse und Diskussion.

Bei allen durchgeführten Versuchen, und zwar sowohl in den Kontrollversuchen als auch in den mit Diphtherietoxin beschickten Ansätzen, gleichgültig ob Substrat zugesetzt wurde oder nicht, war der Sauerstoffverbrauch in der Versuchszeit praktisch gleich hoch.

Die Versuche mit Lactat als Substrat wurden derartig durchgeführt, daß nur die Veränderung des Lactatgehaltes bestimmt wurde; eine Ab-

[3] J. biol. Chem. **114**, 495 (1936).
[4] Adv. Enzymology **3**, 191 (1943).
[5] J. biol. Chem. **138**, 535 (1941).
[6] *G. A. LePage* in: *W. W. Umbreit, R. H. Burris* und *J. F. Stauffer*, Manometric Techniques and Tissue Metabolism, S. 192. Minneapolis 1949.
[7] Biochemic. J. **31**, 266 (1937).

nahme des Lactatgehaltes bezeichnen wir als „Verwertung", ohne damit über das Schicksal der Substanz etwas Bestimmtes aussagen zu wollen. 15 Versuche mit Leberhomogenaten und Lactat als Substrat ergaben, daß die mit Toxin versetzten Ansätze einen Mehrgehalt an Lactat gegenüber den mit gekochtem Toxin versetzten Kontrollen aufwiesen, das heißt, daß die „Verwertung" des Lactats gestört war. Bei den Kontrollen wurde ein Verschwinden von durchschnittlich 32% des zugesetzten Lactats beobachtet, während bei den mit Toxin beschickten Ansätzen insoweit wohl sehr divergente Ergebnisse erhalten wurden, als in manchen Fällen eine sehr geringe „Verwertung" (10%), in den meisten Fällen gar keine „Verwertung" und schließlich sogar vereinzelt eine Mehrbildung an Lactat (bis zu 50%) festgestellt werden konnte. Die *Gemeinsamkeit dieser Resultate* liegt aber darin, daß alle Toxinansätze sich von den Kontrollen im gleichen Sinne, *nämlich durch den Mehrgehalt an Lactat*, unterscheiden.

An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß bei der geschilderten Versuchsanordnung manchmal weder in den Kontrollen noch in den mit Toxin versetzten Proben eine Veränderung des Lactatgehaltes beobachtet werden konnte; die Ursache für diese Erscheinung dürfte in einem technischen Fehler bei der Bereitung der Homogenate liegen, den wir bisher noch nicht ausschalten konnten. Derartige negative Versuche wurden in dem oben berichteten Ergebnis nicht berücksichtigt.

Es wurde ferner eine Anzahl von Versuchen durchgeführt, um eine etwaige bestehende wechselseitige Abhängigkeit zwischen Pyruvatgehalt und Lactatgehalt nachzuweisen. Bei Versuchen mit Pyruvat als Substrat und Leberhomogenaten konnte in den Kontrollen durchschnittlich eine 50%ige *Abnahme*, in den mit Toxin beschickten Ansätzen eine 70%ige *Abnahme des Pyruvatgehaltes* beobachtet werden. Einige Versuche mit Hirnhomogenaten ergaben gleiche Ergebnisse. Dagegen konnte bisher bei entsprechend durchgeführten Parallelversuchen mit gleichzeitiger Bestimmung von Pyruvat- und Lactatgehalt keinerlei Resultat erhalten werden, welches auf eine wechselseitige Abhängigkeit zwischen den Veränderungen des Gehaltes dieser beiden Bestandteile schließen läßt. Ein Präparat der sogenannten Milchsäuredehydrogenase der tierischen Gewebe (DPN · H_2-Brenztraubensäure-transhydrogenase) scheint sich durch Toxinzusatz in seiner Aktivität nicht beeinflussen zu lassen.

Versuche mit Hirnhomogenaten, wobei Glykogen bzw. Hexosediphosphat als Substrate zugesetzt wurden, ergaben im ersteren Falle einen Mehrgehalt von 38% Lactat gegenüber den Kontrollen, im zweiten Falle einen solchen von 32%.

Wir berichten diese vorläufigen Versuchsergebnisse, welche noch in verschiedener Hinsicht der Komplettierung bedürfen, schon jetzt, weil

die beschriebenen Effekte unseres Wissens den ersten Fall der Beobachtung einer direkten Wirkung des Diphtherietoxins auf ein Stoffwechselsystem außerhalb des Organismus darstellen (vgl. *Peters*[8], *Schlechter*[9]). Eine weitergehende Deutung der Resultate soll an dieser Stelle nicht versucht werden; sie berechtigen unserer Meinung zur Zeit nur zu der einzigen Schlußfolgerung, daß *ein Angriffspunkt des Diphtherietoxins im Glykolyseteil des Kohlehydratstoffwechsels liegt.*

Beeinflussung der Ultraviolettabsorption von menschlichem Sehnenkollagen durch Hydrolyse.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Schauenstein.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 19. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Für die Kenntnis der Eigenschaften und Struktur des in späteren Arbeiten eingehend zu untersuchenden Hyalin erwies es sich als unerläßlich, die hydrolytische Spaltung von normalem Sehnenkollagen zu untersuchen. Die hydrolytische Spaltung zeigt sich nämlich als eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung von Faserproteinen. Diese weisen eine mehr oder minder intensive Absorption ihres Peptidgerüstes, genauer gesagt, der enolisierten Peptidgruppen auf[1], die so stark sein kann, daß die typische Eigenabsorption der chromophoren Aminosäuren mehr oder minder verdeckt wird[2].

Dies ist bei Kollagen tatsächlich der Fall und man muß daher, um Aufschluß über die Aminosäurezusammensetzung zu erhalten, die Gerüstabsorption zum Verschwinden bringen, das heißt, das Peptidgerüst möglichst weitgehend zerstören. Dies wurde mit folgenden Mitteln erreicht:

1. Pepsin—Salzsäure.

Kollagen löst sich darin erwartungsgemäß praktisch restlos auf und die Absorption bleibt im kurzwelligen Gebiet praktisch unverändert, sinkt aber im längerwelligen UV. beträchtlich ab.

---

[8] Biochemic. J. **35**, 219 (1941).

[9] Riv. ist. sieroterap. ital. **24**, 10 (1949); Chem. Abstr. **43**, 9152 (1949).

[1] *E. Schauenstein* und *D. Stanke*, Makromolek. Chem. **5**, 262 (1951). — *O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Z. Naturforsch. **5** b, 281 (1950).

[2] *E. Schauenstein, M. Hochenegger* und *M. Walzel*, Z. Biol. (1951), im Druck.

2. Pankreatin in Phosphatpuffer pH 7,8.

Natives Kollagen ist gegen Pankreatin resistent und wird erst nach $^1/_2$stündigem Behandeln mit kochendem Wasser angegriffen. Die an den Lösungen erhobenen spektrographischen Befunde decken sich praktisch mit den unter 1 mitgeteilten.

In beiden Fällen ermöglicht das Spektrum die Aussage, daß die Fermentwirkung nur zu einem sicher sehr geringen Anteil die Peptidbindungen sprengt, *vielmehr jedoch zum überwiegenden Teil in einer Spaltung der zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken besteht.*

3. Salzsäure-Hydrolyse unter Druck[3].

0,7%ige bis konz. Salzsäure bei 175° im Bombenrohr — 6 Stdn.

Die Lösungen zeigen nicht nur ein Absinken im Gebiet zwischen 2500 bis 3600 ν', sondern nunmehr auch im kurzwelligen UV. bis zu 4500 ν'. Diese Ergebnisse lassen nun einerseits auf eine weitere Sprengung zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken, anderseits aber auch auf eine peptische Spaltung schließen.

Es ist besonders für die Beurteilung der Intensität der Peptidgerüstabsorption bemerkenswert, daß erst bei dem mit konz. Salzsäure hydrolysierten Kollagen die charakteristische Aminosäureabsorption einigermaßen deutlich in Erscheinung tritt. Sie liegt damit z. B. im Absorptionsgebiet des Phenylalanins rund um eine Zehnerpotenz in der Extinktion tiefer als die Absorption des Nativpräparats.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Chibnall*[4] ergibt das Spektrum des mit konz. Salzsäure abgebauten Kollagen die Abwesenheit von Tyrosin und Tryptophan.

Tabelle 1.

Menschliches Sehnenkollagen	Spez. Ext. Koeffizient ε'		Verschiebung des kurzwelligen Astes gegen kürzere Wellen
	bei 3600 ν'	bei 3880 ν'[5]	
Nativ: pH 5—7	3,80	4,75	—
pH 1	1,82	2,09	—
Abbau mit:			
1. Pepsin-HCl	1,62	1,66	—
2. Trypsin	1,62	1,66	—
Druckhydrolyse in HCl:			
0,7%	1,26	1,62	100 ν'
7,0%	0,69	1,09[6]	100 ν'
konz.	0,51	1,00[6]	100 ν'
Modellspektrum	0,10	0,55[6]	30 ν'

[3] *N. D. Zelinsky* und *W. S. Ssadikow*, Biochem. Z. **136**, 241 (1923).

[4] *A. C. Chibnall*, Proct. Mem. Lect. (1946).

[5] Absorptionsgebiet von Phenylalanin, mit 2,4% im Kollagen anwesend.

[6] Feinstruktur.

Die Untersuchungen werden an anderer Stelle ausführlich publiziert werden.

Ich erlaube mir, der Österreichischen Gesellschaft für Krebsforschung für tatkräftige finanzielle Unterstützung ergebenst zu danken. Außerdem bin ich Herrn Professor Dr. *O. Kratky* für sein förderndes Interesse an unseren Arbeiten und Herrn Doz. Dr. *Ratzenhofer* für die liebenswürdige Beistellung der Präparate dankbar.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Drahowzal, F. Zur Darstellung des p,p′-Dichlorstilbens 316

Wessely, F., R. Lorenz und **H. Kuhn.** Über das Lactucin. (II. Mitt.) .. 322

Kuffner, F. und **E. Polke.** Über hochverzweigte aliphatische Verbindungen. (I. Mitt.) 330

Nowotny, H. und **J. Pesl.** Untersuchungen im System Titan—Antimon 336

Nowotny, H. und **J. Pesl.** Untersuchungen im System Titan—Blei 344

Zinke, A. und **W. Zimmer.** Mitbearbeitet von **R. Ott.** Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.** Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen. (II. Mitt.) 348

Zinke, A., R. Ott und **L. Pack.** Mikroanalysen: **E. Wiesenberger** und **M. Sobotka.** Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen. (III. Mitt.) 359

Dobrowsky, A. Über eine anschauliche Ableitung der Entropie aus dem Wahrscheinlichkeitslogarithmus 364

Brunner, O. und **Chr. Heck-Bleckmann.** Über das 3-Äthylpyrrolidin und einige Derivate 371

Abel, E. Bemerkung zu A. Skrabals Arbeit: „Die Methodik der rechnerischen Behandlung von Simultanreaktionen. Zugleich Erläuterung einschlägiger Arbeiten von Emil Abel“ 377

Dobrowsky, A. Über leichtlösliche Salze der Isäthionsäure 379

Pantlitschko, M., J. Schmid, F. Seelich und **E. Kaiser.** Über die blutgerinnungshemmende Eigenschaft sulfurierter Hyaluronsäure. (Kurze Mitt.) 380

Zinke, A., L. Pack und **R. Ott.** Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.** Über das vermeintliche Quaterrylen E. Clars. (Kurze Mitt.) 384

Zinke, A. Über das vermeintliche 2,3,10,11-Dinaphtoperylen B. Schiedts. (Kurze Mitt.) 387

Swoboda, W. Über die Reduktion von Acetal-, bzw. Ketalestern mit Lithiumaluminiumhydrid (Kurze Mitt.) 388

Schwarz, O. F., H. Eibl, W. Zischka und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Die Wirkung von Toxinen auf Fermente. (Kurze Mitt.) 391

Schauenstein, E. Beeinflussung der Ultraviolettabsorption von menschlichem Sehnenkollagen durch Hydrolyse. (Kurze Mitt.) 394

ed in Stack

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:
Professor **Karl Myrbäck**, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:
Fil. lic. **Håkan Winberg**, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:
Dänemark: **J. A. Christiansen** (Pres.), **N. Bjerrum**, **S. K. Hagen**, **K. A. Jensen**, **A. Langseth**, **K. Linderstrøm-Lang**, **K. J. Pedersen**. — Finnland: **A. I. Virtanen** (Pres.), **K. Buch**, **P. Ekwall**, **S. Kilpi**, **N. J. Toivonen**, **E. Tommila**. — Norwegen: **O. Hassel** (Pres.), **A. Følling**, **M. G. Raeder**, **N. A. Sørensen**. — Schweden: **K. Myrbäck** (Pres.), **H. Erdtman**, **J. A. Hedvall**, **G. Hägg**, **L. Smith**, **The Svedberg**, **H. Theorell**, **A. Tiselius**.

Band 1 (1947) 973 Seiten
Band 2 (1948) 961 Seiten, **Band 3** (1949) 1479 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 5.80 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

W. A. van Dorp, A. P. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans

Herausgegeben von der Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, 's Gravenhage.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jeden Monats), außer im August und September, in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, Sarphatikade 12, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos. Büro der Redaktion: Lange Voorhout 5, 's Gravenhage.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria